

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

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA ON-LINE DAS MISTURAS DISPERSIVA E
DISTRIBUTIVA NA EXTRUSÃO DUPLA ROSCA**

Felipe Oliveira Campos Bernardo

São Carlos - SP
2022

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

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA ON-LINE DAS MISTURAS DISPERSIVA E
DISTRIBUTIVA NA EXTRUSÃO DUPLA ROSCA**

Felipe Oliveira Campos Bernardo

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

Orientador (UFSCar): Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.

Agência Financiadora: CAPES - Processo: PROEX 88882.332714/2019-01

Doutorado em regime de cotutela junto à Universidade do Minho, Portugal, sob
orientação do Prof. Dr. José António Colaço Gomes Covas

São Carlos - SP

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Jane e Arimar, que não mediram esforços para me educar e me mostraram que sonhar alto nunca é demais se sua força de vontade é suficiente. E, também dedico a minha irmã Carolina por ser meu porto seguro espiritual, estando comigo em qualquer situação.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2018).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2015).



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

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Felipe Oliveira Campos Bernardo, realizada em 14/12/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. José Antônio Colaço Gomes Covas (UMinho)

Prof. Dr. Kinglston Soares (IFES)

Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro (UEPG)

AGRADECIMENTOS

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

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332714/2019-01 do Programa PROEX.

Ao professor Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr. por todos os ensinamentos e amizade ao longo destes 4 anos de projeto, assim como anteriormente desde a minha iniciação científica e mestrado.

Ao professor Dr. José António Colaço Gomes Covas pela orientação e todo o bom acolhimento ao longo de minha estadia em Portugal.

Aos demais professores do DEMa e PPG-CEM pelos conhecimentos transmitidos ao longo de meu doutorado.

Aos técnicos do NRPP, Fernando, Lourival, Osvaldo e Osvaldinho, e ao técnico do DEP da UMinho, João Paulo, por toda ajuda durante os experimentos.

Aos técnicos da oficina de óptica do IFSC-USP, pelo polimento das janelas ópticas.

Aos funcionários da secretaria do PPG-CEM, em especial, Marcelo Cavallaro e Valéria Motta, por todo o excelente apoio administrativo.

Aos funcionários da DiCRInter da UFSCar, Marcelo Pecenin e Maria Estela, e às funcionárias da pós-graduação da UMinho, Ana Sofia Pereira e Eva Soares, por todo suporte nas tratativas do acordo de cotutela entre ambas as universidades.

Aos amigos de grupo por toda ajuda prestada e convívio: Luciana, Lucivan, Thiago, Murilo e Ademar.

Aos amigos dos demais laboratórios: Carlos, Gean, Guilherme, Lívia, Paulo, Rayana, Gérman, Thaís e Talita pela convivência durante estes anos.

As funcionárias da limpeza, especialmente a dona Maria de Lourdes.

À Sofia por todo o apoio incondicional para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, o efeito de distintos elementos de malaxagem nos níveis de mistura dispersiva e distributiva de uma mistura diluída PS/PA6 ao longo do perfil de rosca de uma extrusora dupla rosca foi investigado via monitoramento *on-line* de propriedades ópticas. De modo complementar, estudou-se as características reo-ópticas do polímero matriz (PS) assim como avaliou-se o efeito do cisalhamento na cristalização não isotérmica da fase dispersa (PA6), em estado puro e em uma mistura PP/PA6, em um sistema de cisalhamento à quente CSS450 de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). Medidas térmicas e reológicas *off-line* também foram executadas. Na extrusão, medidas foram conduzidas em estado transiente, com a adição de um traçador e a intensidade de luz transmitida detectada e quantificada em termos de turbidez e birrefringência. Foram estudadas três configurações de rosca distintas. Além da influência do tipo de elemento de malaxagem, também foi investigada a influência de diferentes velocidades de rotação de rosca e temperatura do barril na mistura. Medidas reológicas indicaram razões de viscosidade entre os polímeros desfavoráveis à quebra das gotas de segunda fase. Análises no MOLP indicaram que maiores taxas de cisalhamento aumentam a cristalização do PA6 e mudam a morfologia da fase dispersa de esféricas para alongadas, mesmo para taxas moderadas de 10 s^{-1} , além disso, a birrefringência do PS aumentou com o aumento da taxa de cisalhamento e com a redução térmica. Maior teor de PA6 no PS reduziu a birrefringência, pois os polímeros têm polarizabilidades com sinais opostos. Análises na extrusora apontaram melhores níveis de mistura dispersiva e distributiva para elementos de malaxagem com 90° entre seus discos com relação a elementos de malaxagem com 45° entre seus discos nas temperaturas e velocidades de rotação de rosca avaliadas. A espessura dos discos de 45° não apresentou efeito nos níveis de mistura.

Palavras-chave: Mistura dispersiva; Mistura distributiva; Elementos de malaxagem; Extrusora dupla rosca; Monitoramento on-line;

ABSTRACT

ON-LINE OPTICAL CHARACTERIZATION OF THE DISPERSIVE AND DISTRIBUTIVE MIXING DURING TWIN-SCREW EXTRUSION

In this work, the effect of different kneading blocks on the dispersive and distributive mixing levels of a diluted PS/PA6 mixture along the screw profile of a twin-screw extruder was investigated via online monitoring of optical properties. Complementarily, were studied the rheo-optical characteristics of the matrix (PS), as well as the effect of shearing on the non-isothermal crystallization of the dispersed phase (PA6), in pure state and in a PP/PA6 mixture, conducted on a CSS450 hot shear system of a light polarized optical microscope (MOLP). Off-line thermal and rheological measurements were also performed. In the extrusion, measurements were conducted in transient state, with the addition of a tracer and the transmitted light intensity collected and quantified in terms of turbidity and birefringence. Three different screw configurations were studied. The influence of different screw rotation speeds and barrel temperature on the mixture was also investigated. Rheological measurements indicated viscosity ratios between the polymers unfavorable to the breakage of the second phase droplets. MOLP analyzes indicated that higher shear rates increase PA6 crystallization and change the phase morphology from spherical to elongated, even at moderate rates of 10 s^{-1} , in addition, PS birefringence increased with increasing shear rate and thermal reduction. Higher PA6 content in PS reduced the birefringence, as the polymers have polarizability with opposite signs. Extruder analyzes showed better levels of dispersive and distributive mixing for kneading elements with angles of 90° between their disks in relation to kneading elements with angles of 45° between their disks at the evaluated temperatures and screw speeds. The thickness of the 45° disks had no effect on mix levels.

Keywords: Dispersive mixture; Distributive mixing; Kneading elements; Twin-screw extruder; On-line monitoring;

PUBLICAÇÕES

Periódicos:

- Felipe Bernardo, José A. Covas and Sebastião V. Canevarolo. *On-line optical monitoring of the mixing performance in co-rotating twin-screw extruders*. In: **Polymers**, v.14 (6), 1152. Março, 2022.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14061152>.

Anais de congressos:

- Felipe O.C. Bernardo, Sebastião V. Canevarolo. *Caracterização térmica de poliestireno com corantes ácidos por colorimetria in-line*. Em: 15th Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais 15° CBPol**. Bento Gonçalves – RS. Outubro, 2019.
- Felipe O.C. Bernardo, José A. Covas, Sebastião V. Canevarolo. *Influence of different kneading block elements on polymer mixture dispersion during twin-screw extrusion*. Em: 16th Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais 16° CBPol**. Ouro Preto – MG. Outubro, 2021.
- Bernardo, F. O. C.; Canevarolo, S. V. *Caracterização óptica on-line dos níveis dispersivo e distributivo de uma mistura PS/PA6 em uma extrusora dupla-rosca co-rotante*. Em: 24th Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais 24° CBECiMat**. Águas de Lindóia – SP. Novembro, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Luz e polarização.....	5
2.2 Refração da luz.....	7
2.3 Interação da luz com a matéria.....	8
2.3.1 Turbidez.....	10
2.3.2 Birrefringência.....	13
2.4 Processamento de polímeros por extrusão.....	22
2.4.1 Tipos de extrusoras.....	25
2.4.2 Extrusora dupla rosca.....	26
2.4.3 Elementos de rosca.....	28
2.4.4 Mistura dispersiva e distributiva na extrusão.....	31
2.4.5 Distribuição de tempo de residência - DTR.....	33
2.4.6 Análise da morfologia de misturas poliméricas durante a extrusão.....	37
2.4.7 Monitoramento em tempo real de misturas durante a extrusão.....	43
2.5 Cristalização induzida por fluxo - FIC.....	45
3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....	51
3.1 Materiais.....	51
3.1.1 Polímeros.....	51
3.1.2 Misturas poliméricas.....	52

3.2 Equipamentos	53
3.2.1 Reometria.....	53
3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	55
3.2.3 Microscópio óptico de luz polarizada - MOLP	56
3.2.4 Sistema de cisalhamento à quente CSS450	58
3.2.5 Extrusora dupla rosca	59
3.2.6 Matriz do tipo fenda.....	61
3.2.7 Emissor de radiação de luz	63
3.2.8 Receptor de radiação de luz.....	63
3.2.9 Sistema de detecção óptica	64
3.2.10 Software de tratamento de dados	68
3.3 Métodos	68
3.3.1 Caracterização reológica dos polímeros	70
3.3.2 Caracterização térmica dos polímeros	71
3.3.3 Caracterização óptica no MOLP.....	71
3.3.4 Caracterização óptica <i>on-line</i> na extrusão	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 Caracterização reológica dos polímeros	79
4.2 Caracterização térmica dos polímeros	82
4.3 Caracterização óptica no MOLP.....	84
4.3.1 Testes preliminares no MOLP	84
4.3.2 Caracterização morfológica.....	87
4.3.3 Caracterização óptica isotérmica do PS.....	88
4.3.4 Caracterização óptica isotérmica do PS/PA6.....	93
4.3.5 Caracterização óptica não isotérmica quiescente	96
4.3.6 Caracterização óptica não isotérmica sob fluxo cisalhante	103
4.4 Caracterização óptica <i>on-line</i> na extrusão	111
4.4.1 Testes preliminares na extrusora	111
4.4.2 Análise do fluxo polimérico de saída	112
4.4.3 Temperatura local na extrusão.....	114
4.4.4 Energia mecânica específica (EME)	117
4.4.5 Distribuição do tempo de residência (DTR).....	119

4.4.6	Caracterização dos níveis de mistura via função pulso	125
5	CONCLUSÕES.....	135
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
	ANEXO A.....	155
	ANEXO B.....	157
	ANEXO C.....	159
	ANEXO D.....	161
	APÊNDICE A	163
	APÊNDICE B	165
	APÊNDICE C	171
	APÊNDICE D	173

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

	Pág.
Equação 2.1	6
Equação 2.2	6
Equação 2.3	7
Equação 2.4	8
Equação 2.5	8
Equação 2.6	10
Equação 2.7	12
Equação 2.8	12
Equação 2.9	12
Equação 2.10	12
Equação 2.11	12
Equação 2.12	13
Equação 2.13	14
Equação 2.14	14
Equação 2.15	14
Equação 2.16	15
Equação 2.17	16
Equação 2.18	18
Equação 2.19	18
Equação 2.20	18
Equação 2.21	19
Equação 2.22	20
Equação 2.23	20
Equação 2.24	22
Equação 2.25	22
Equação 2.26	22
Equação 2.27	34
Equação 2.28	34
Equação 2.29	35
Equação 2.30	35

Equação 2.31	36
Equação 2.32	38
Equação 2.33	39
Equação 2.34	40
Equação 2.35	40
Equação 2.36	48
Equação 2.37	48
Equação 2.38	48
Equação 2.39	48
Equação 2.40	49
Equação 2.41	49
Equação 3.1	54
Equação 3.2	54
Equação 3.3	54
Equação 3.4	55
Equação 3.5	59
Equação 4.1	79
Equação 4.2	117

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Birrefringência intrínseca (Δn^0) de alguns polímeros [24]	19
Tabela 2.2 - Ação dos elementos de condução [38]	29
Tabela 2.3 - Influência da largura dos discos dos elementos de malaxagem [38]	29
Tabela 2.4 - Influência dos ângulos formados entre os discos em um elemento de malaxagem, considerando-se apenas ângulos de 45° e 90° [38]	30
Tabela 3.1 - Algumas informações dos polímeros selecionados [97]	51
Tabela 3.2 - Perfil de cisalhamento aplicado nas medidas reo-ópticas isotérmicas	73
Tabela 4.1 - Diâmetros máximos de gota para o rompimento em fluxos cisalhantes e fluxos elongacionais	82
Tabela 4.2 - Taxas de resfriamento teórica em contraste com as taxas de resfriamento reais obtidas pelo termopar	86
Tabela 4.3 - Valores de início e final de pico e valores médios de temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) do PA6 medidas por DSC e pela caracterização óptica em diferentes taxas de resfriamento/aquecimento	97
Tabela C.1 - Descrição dos elementos de rosca na extrusora B&P MP-2019171	
Tabela D.1 - Perfis de rosca completos utilizados nas extrusões	173

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Representação da luz não polarizada (a) luz não polarizada com o campo elétrico mudando aleatoriamente e (b) representação matemática da sobreposição de dois estados ortogonais e com amplitudes iguais.....	5
Figura 2.2 - Polarização da luz através de um polarizador	6
Figura 2.3 - Luz incidindo em um polarizador e um analisador dispostos em diferentes ângulos: (a) 0° (b) 90° . Setas indicam a direção do eixo óptico dos polarizadores.....	7
Figura 2.4 - Refração de um feixe de luz incidente na interface ar-água.....	8
Figura 2.5 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão (I_R), absorção (I_A), transmissão com alteração na direção de propagação (I_T) e transmissão sem alteração na direção de propagação (I) em virtude da interação da luz incidente (I_0) com a matéria.....	9
Figura 2.6 - Feixe luminoso incidente em um meio de espessura d com um conjunto de partículas	11
Figura 2.7 - Meros de PE e PET indicando a direção dos índices de refração n_1 e n_2	15
Figura 2.8 - Carta de cores de interferência de Michel-Lévy, considerando-se um comprimento de onda médio de 550 nm para a luz branca. Adaptado de [23]	17
Figura 2.9 - Esquema de polariscópio para medida de birrefringência. Adaptado de [18].....	17
Figura 2.10 - 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. Adaptado de [27].....	21
Figura 2.11 - Seções de cortes transversais obtidos por Maddock [29] pela metodologia <i>screw-freezing</i> . Adaptado de [30].....	24
Figura 2.12 - Mecanismos de fusão polimérica em um canal de rosca: (a) Fusão por dissipação do leito sólido e (b) Fusão por condução de calor completando a formação do <i>melt pool</i> . Adaptado de [30]	24
Figura 2.13 - Classificação das extrusoras dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas. Adaptado de [36].....	27

Figura 2.14 - Classificação das extrusoras dupla rosca com relação ao sentido de rotação das roscas. Adaptado de [36]	27
Figura 2.15 - Elemento de condução e suas variáveis de geometria: W - largura do canal da rosca, D - diâmetro da rosca, e - espessura do filete da rosca, B - folga da rosca com o fundo do filete, δ - folga da rosca com o topo do filete. Adaptado de [33]	28
Figura 2.16 - Elementos de rosca de passo direito (RH) e passo esquerdo (LH). Adaptado de [36]	30
Figura 2.17 - Esquema ilustrativo de uma mistura: (a) dispersiva e (b) distributiva	32
Figura 2.18 - Representação gráfica da atuação de cada parâmetro da função pulso: (a) I_0 , (b) t_i , (c) K , (d) R_1 , (e) R_2 e (f) p	36
Figura 2.19 – Principais morfologias de fase dispersa em misturas poliméricas: (a) fase dispersa de A em B, (b) co-contínua, (c) fase dispersa de B em A, (d) elipsoides e fibrilas (e) lamelas. Adaptado de [57]	37
Figura 2.20 - Comportamento do número capilar crítico em função da razão de viscosidades para fluidos Newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante e extensional. Adaptado de [60]	40
Figura 2.21 - Diagrama esquemático da evolução de morfologia em blendas de dois polímeros imiscíveis, A e B, ao longo do eixo axial de uma extrusão dupla rosca onde é assumido que $T_{m_A} < T_{m_B}$. Adaptado de [68]	42
Figura 2.22 - Sistemas de monitoramento em tempo real na extrusão: <i>In-line</i> e <i>On-line</i>	44
Figura 3.1 - Extrusora dupla rosca co-rotacional B&P MP-2019 utilizada na preparação das misturas poliméricas	52
Figura 3.2 - Reômetros: a) Rotacional de placas paralelas AR-G2 e b) Capilar Instron 4467.....	53
Figura 3.3 - DSC Q2000 da TA Instruments.....	56
Figura 3.4 - Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) (1) com um sistema de cisalhamento Cambridge para controle de cisalhamento e temperatura com duas placas paralelas (para cima (2) e para baixo (3)), duas lentes objetivas (4) e uma	

lente condensadora (5), um sistema de iluminação com um filtro polarizador (6) e uma abertura para inserção de um analisador λ -plate (7).....	57
Figura 3.5 - Ilustração esquemática do detector óptico com fototransistores para quantificação da intensidade de luz transmitida com e sem polarização cruzada. Adaptado de [100].....	57
Figura 3.6 - Sistema de cisalhamento à quente CSS450: (a) Placas em contato posicionadas no microscópio óptico Leica DMRXP, (b) Visão frontal fechada das placas e (c) Visão frontal aberta das placas	58
Figura 3.7 - Extrusora dupla rosca modular co-rotacional Collin ZK 25P e seu alimentador gravimétrico K-Tron	60
Figura 3.8 - Visão frontal do segmento de barril modificado com os dois conjuntos de válvulas <i>on-off</i> : 2a) superior e 2b) lateral	61
Figura 3.9 - Matriz do tipo fenda: (a) Matriz fechada e (b) Matriz aberta com destaque para as partes superior e inferior com os parafusos de encaixe	62
Figura 3.10 - Matriz do tipo fenda montada e acoplada na extrusora Collin: 1) Matriz, 2) Termopar inserido lateralmente, 3) Resistências de cartucho PID inseridos lateralmente e 4) Segmento de barril modificado	62
Figura 3.11 - Espectro relativo de sensibilidade do tipo de fototransistor utilizado em função do comprimento de onda.....	64
Figura 3.12 - Sistema de detecção óptica utilizado com os dois receptores de luz (F1 e F2) e o emissor de luz (LED)	64
Figura 3.13 - Suporte modular do sistema de detecção: (a) Visão realista e (b) Visão esquematizada: 1) Engates para refrigeração, 2) Fototransistores (F1 e F2), 3) Filtro analisador que cobre F2, 4) Filtro polarizador, 5) LED e 6) Estrutura metálica de suporte.....	65
Figura 3.14 - Imagem do sistema de detecção montado e em uso na extrusão: 1) Sistema de refrigeração, 2) Fototransistores (F1 e F2), 3) Suporte dos fototransistores F2, 4) Suporte do LED, 5) LED, 6) Estrutura metálica de suporte, 7) Matriz do tipo fenda, 8) Resistências de aquecimento e 9) Termopar de controle de temperatura da matriz do tipo fenda.....	66
Figura 3.15 - O segmento de barril modificado (1) com os dois conjuntos de válvulas <i>on-off</i> (2a, 2b), com a matriz (3) e o suporte modular deslizante do	

sistema de detecção (4) acopladas. Anexado ao sistema, o detector óptico (5) com o par receptor de luz (6a) e emissor de luz (6b). Adaptado de [13]	67
Figura 3.16 - Fluxograma geral dos experimentos	69
Figura 3.17 - Taxa de cisalhamento efetiva (s^{-1}) em extrusoras dupla rosca. Adaptado de [81]	70
Figura 3.18 - Perfis de rosca montados com uma zona de mistura constante de 60 mm e com elementos de mistura variados: 1) KB45-3, 2) KB45-6 e 3) KB90-6	75
Figura 4.1 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento em 230 °C: (a) Curvas intrínsecas de PS e PA6, em que as linhas sólidas são as curvas obtidas com o modelo de Carreau-Yasuda, (b) Razão de viscosidades PA6/PS, (c) Curvas intrínsecas de PP e PA6 e (d) Razão de viscosidades PA6/PP	80
Figura 4.2 - Curvas de DSC para (a) poliamida 6 e (b) polipropileno nas taxas de resfriamento/aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.....	83
Figura 4.3 - Curvas de temperatura (°C) versus tempo (s) em resfriamento (a) e em aquecimento (b) nas taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Linhas tracejadas representam os valores teóricos e linhas cheias são os valores medidos	85
Figura 4.4 - Curva de temperatura (°C) versus tempo (s) em resfriamento nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Linhas tracejadas representam os valores obtidos pelo CSS450 que seguem os valores teóricos para esta faixa de temperaturas	86
Figura 4.5 - Valores medidos e calculados de velocidade angular (rad/s) da placa inferior do CSS450 em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}).....	87
Figura 4.6 - Micrografias de PS/PA6 com 5,0 % p/p de PA6 nas temperaturas: (a) 230 °C e (b) 180 °C. Ampliação em 20X.....	88
Figura 4.7 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (I^B_N) em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas (°C): 180, 190, 200, 210, 220 e 230, para o PS. Linhas tracejadas são as curvas calculadas pela lei de Malus.....	89
Figura 4.8 - Birrefringência (Δn) do PS em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas (°C): 180, 190, 200, 210, 220 e 230	90

Figura 4.9 - Tempo (s) de relaxação em função da temperatura (°C) para o PS	91
Figura 4.10 - Imagens coloridas de interferência em diferentes taxas de cisalhamento em função da temperatura (°C) para o PS. A cor muda dentro da primeira ordem na carta de cores de Michel-Lévy	92
Figura 4.11 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (I_{PN}) de PS/PA6 em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas (°C): (a) 180, (b) 190, (c) 200, (d) 210 e (e) 220. As curvas PS também foram plotadas para questões de comparação.....	94
Figura 4.12 - Birrefringência de PS/PA6 (derivada das curvas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada) em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas (°C): (a) 180, (b) 190, (c) 200, (d) 210 e (e) 220	95
Figura 4.13 - Evolução das temperaturas de (a) cristalização e (b) fusão por caracterização óptica para PA6 puro nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min	96
Figura 4.14 - Análise cinética da cristalização do PA6 com as taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min nas temperaturas de 194, 196, 198 e 200 °C.....	98
Figura 4.15 - Imagens coloridas de interferência em função da temperatura (°C) para o PA6 em diferentes taxas de resfriamento. A cor muda dentro da primeira ordem na carta de cores de Michel-Lévy	99
Figura 4.16 - Evolução da conversão de cristalização por caracterização óptica para PA6 dispersa em matriz de PP nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. No canto superior do gráfico estão as curvas de resfriamento completas, que incluem a cristalização do PP	100
Figura 4.17 - Perfil de cristalização de PA6 puro e misturado em matriz polimérica de PP nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.....	101
Figura 4.18 - Análise cinética da cristalização do PA6 em matriz de PP nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min nas temperaturas de 194, 196, 198 e 200 °C.....	102

Figura 4.19 - Imagens coloridas de interferência em função da temperatura (°C) para PP/PA6 em diferentes taxas de resfriamento. A cor muda dentro da primeira ordem na carta de cores de Michel-Lévy.....	103
Figura 4.20 - Evolução da cristalização por caracterização reo-óptica para poliamida 6 em matriz de PP nas taxas de resfriamento de: (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min, (c) 15 °C/min e (d) 20 °C/min. Taxas de cisalhamento de 1 s ⁻¹ , 10 s ⁻¹ , 100 s ⁻¹ e 180 s ⁻¹ foram utilizadas até o início da cristalização do PA6	104
Figura 4.21 - Micrografias de PP/PA6 em 180 °C em função das taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min e taxas de cisalhamento: (a) 1 s ⁻¹ , (b) 10 s ⁻¹ , (c) 100 s ⁻¹ e (d) 180 s ⁻¹ . Após aplicação do procedimento experimental (3)	106
Figura 4.22 - Evolução da cristalização por caracterização reo-óptica para o PA6 em PP nas taxas de resfriamento de: (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min, (c) 15 °C/min e (d) 20 °C/min. Taxas de cisalhamento de 1 s ⁻¹ , 10 s ⁻¹ , 100 s ⁻¹ e 180 s ⁻¹ foram mantidas.....	108
Figura 4.23 - Amostras de PP/PA6 após as medidas seguindo o procedimento experimental (4). Taxa de resfriamento a 10 °C/min e taxas de cisalhamento de: (a) 1 s ⁻¹ , (b) 10 s ⁻¹ , (c) 100 s ⁻¹ e (d) 180 s ⁻¹	109
Figura 4.24 - Micrografias de PP/PA6 a 180°C em função das taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min e taxas de cisalhamento: (a) 1 s ⁻¹ , (b) 10 s ⁻¹ , (c) 100 s ⁻¹ e (d) 180 s ⁻¹ . Após a execução do procedimento experimental (4)	109
Figura 4.25 - Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) medidas em 230 °C e velocidade de rotação da rosca de 100 rpm nas portas L/D = 14, 15 e 16 com pulsos de: (a) 10 pellets e (b) 5 pellets. Perfil de rosca KB45-3	111
Figura 4.26 - Taxa de fluxo normalizada nas fendas L/D = 13, 14, 15 e 16 ao longo da zona de mistura em função da velocidade de rotação da rosca (50 até 500 rpm) para cada perfil de rosca: (a) KB45-3, (b) KB45-6 e (c) KB90-6. A vazão normalizada é uma indicação direta da pressão local dentro do canal da rosca	113
Figura 4.27 - Termômetro digital do tipo espeto usado nas leituras de temperatura do polímero em fluxo.....	115

Figura 4.28 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ao longo da zona de mistura ($L/D = 13, 14, 15$ e 16) para várias velocidades de rotação de rosca (50 até 500 rpm) para cada perfil de rosca: (a) KB45-3, (b) KB45-6 e (c) KB90-6. A temperatura de extrusão (230°C) é representada por uma linha tracejada em cada gráfico	116
Figura 4.29 - Energia mecânica específica, EME (kJ/kg) nas portas $L/D = 13, 14, 15$ e 16 ao longo da zona de mistura em função da velocidade de rotação da rosca (100 até 500 rpm) para cada perfil de rosca: (a) KB45-3, (b) KB45-6 e (c) KB90-6. "Total" significa valores de EME sem qualquer amostragem de material	118
Figura 4.30 - Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) medidas em 230°C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)	120
Figura 4.31 - Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) medidas em 220°C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)	121
Figura 4.32 - Tempo mínimo (t_i) e médio (t_n) de residência medidas em 230°C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)	123
Figura 4.33 - Tempo mínimo (t_i) e médio (t_n) de residência medidas em 220°C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)	124
Figura 4.34 - Parâmetros taxas de tempo de subida (R_1) e de descida (R_2) e potência (p) das curvas da função pulso ajustadas para as curvas DTR medidas em 230°C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)	126
Figura 4.35 - Parâmetros taxas de tempo de subida (R_1) e de descida (R_2) e potência (p) das curvas da função pulso ajustadas para as curvas DTR medidas	

em 220 °C ao longo da zona de mistura: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)	127
Figura 4.36 - Constante de área (K) e variância (σ^2) com base nas curvas de RTD medidas com o barril definido para 230 °C ao longo da zona de mistura nas portas: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para diferentes blocos de amassar (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) e várias velocidades de rosca (100 a 500 rpm). 129	
Figura 4.37 - Constante de área (K) e variância (σ^2) com base nas curvas de RTD medidas com o barril definido para 220 °C ao longo da zona de mistura nas portas: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para diferentes blocos de amassar (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) e várias velocidades de rosca (100 a 500 rpm). 130	
Figura 4.38 - Intensidade de birrefringência de forma ($I\Delta nF$) ao longo da zona de mistura (L/D = 14, 15 e 16) para os diferentes perfis de rosca: KB45-3, KB45-6 e KB90-6 nas várias velocidades de rotação de rosca (100 a 500 rpm)	132
Figura 4.39 - Mapeamento do desempenho de mistura nas temperaturas de 220 °C (A) e 230 °C (B): índice de mistura dispersiva (K) versus índice de mistura distributiva (σ^2) para diferentes configurações de perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) e velocidades de rosca (O - 100 rpm, ▲ - 200 rpm, △ - 300 rpm, ■ - 400 rpm e □ - 500 rpm) nas portas: (a) L/D = 14 e (b) L/D = 15	133
Figura A.1 - Ficha técnica da poliamida 6 Donamid 6 NC01 da DOMO Chemicals [116]	155
Figura B.1 - Ficha técnica do polipropileno H301 da Braskem [117]	157
Figura C.1 - Ficha técnica do poliestireno Styrolution 124 N/L da INEOS Styrolution [118].....	159
Figura D.1 - Ficha técnica do poliestireno N2560 da Innova [119]	161
Figura A.1 - Dependência do índice de refração (a) e densidade (b) com a temperatura para os polímeros do trabalho na faixa de temperatura dos experimentos (pontos calculados a partir de dados contidos na literatura) [97,120,121].....	163
Figura B.1 - Interface do programa utilizado para coleta de dados na extrusora Collin	165
Figura B.2 - Diagrama de blocos do programa utilizado na extrusora Collin ..	166

Figura B.3 - Interface do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada	167
Figura B.4 - Diagrama de blocos do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada. Parte I: Controle do sinal luminoso e cálculos de turbidez e birrefringência.....	168
Figura B.5 - Diagrama de blocos do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada. Parte II: (a) Controle de temperatura e taxa de cisalhamento, (b) Controle dos perfis de temperatura e cisalhamento e (c) Controle da câmera.....	169
Figura B.6 - Diagrama de blocos do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada. Parte III: Cálculos adicionais	170
Figura C.1 - Perfil de rosca completo utilizado nas extrusões de preparo das misturas poliméricas na extrusora B&P MP-2019	171
Figura C.2 - Denominação dos elementos de rosca: (a) Condução e (b) Malaxagem.....	171
Figura D.1 - Denominação dos elementos de rosca: (a) Condução e (b) Malaxagem.....	173

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área total sob a curva
AA	Ácido acrílico
ASTM	<i>American standard for testing of materials</i>
B	Folga da rosca com o topo do filete
c	Concentração, velocidade da luz no vácuo
C	Coeficiente de tensão óptica
Ca	Número capilar
Ca _{crit}	Número capilar crítico
CSS	<i>Cambridge Shearing System</i>
d	Espessura da amostra
d _g	Diâmetro da gota
D	Diâmetro da rosca, diâmetro
D _b	Diâmetro do barril
D _c	Diâmetro do capilar
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria diferencial exploratória)
DTR	Distribuição de tempo de residência
e	Espessura do filete da rosca, espessura
\vec{E}	Campo elétrico
EC	Elementos de condução
EM	Elementos de malaxagem
EME	Energia mecânica específica
E(t)	Curva de concentração do traçador versus o tempo
F	Fototransistor
FIC	<i>Flow-induced crystallization</i> (Cristalização induzida por fluxo)
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
g	Gramas
G' _m	Módulo de armazenamento da matriz
G' _d	Módulo de armazenamento da fase dispersa

h	Hora
H	Distância entre os discos inferior e superior
Hz	Hertz
I	Intensidade de luz transmitida
I_0	Intensidade de luz incidente, intensidade de linha de base
I_A	Intensidade de luz absorvida
I_C	Intensidade de luz com os polarizadores cruzados
I_E	Intensidade de luz espalhada
I_N	Intensidade de luz normalizada
I_P	Intensidade de luz com os polarizadores em paralelo
I_R	Intensidade de luz refletida
I_T	Intensidade de luz transmitida com mudança na direção de propagação
K	Coeficiente de espalhamento, constante de área
KB	<i>Kneading block element</i>
kg	Quilograma
km	Quilômetro
L	Comprimento da rosca
L_c	Comprimento do capilar
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
LED	<i>Light emitting diode</i>
LH	Elemento de rosca de passo reverso
m	Metro, índice de Ozawa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MFI	Índice de fluidez
MHz	Mega-hertz
min	Minuto
mm	Milímetro
MOLP	Microscópio óptico de luz polarizada
n	Índice de refração, número inteiro, inclinação da curva, expoente de Avrami

n_d	Índice de refração da fase dispersa
n_e	Índice de refração extraordinário
n_m	Índice de refração da fase matriz
n_o	Índice de refração ordinário
$n_{ }$	Índice de refração na direção paralela
n_{\perp}	Índice de refração na direção perpendicular
N_A	Número de Avogadro
NIR	<i>Near infrared spectroscopy</i>
nm	Nanômetro
OPD	<i>Optical path difference</i>
ρ	Expoente de potência
PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6 (Nylon 6)
PBT	Polibutileno tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PET	Potietileno tereftalato
PID	Controlador proporcional integral derivativo
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMAEA	Poli (metil metacrilato-co-etil acrilato)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSMA	Poli (anidrido estireno-co-maléico)
PVC	Policloreto de vinila
Q	Vazão de alimentação
R	Raio, constante universal dos gases
R_c	Raio crítico
rad	Radiano
RH	Elemento de rosca de passo direito
rpm	Rotação por minuto

R_1	Taxa de tempo de subida
R_2	Taxa de tempo de descida
s	Segundo
SAN	Copolímero estireno-acrilonitrila
SMA	Anidrido maléico de estireno
t	Tempo
t_i	Tempo mínimo de residência
t_f	Tempo máximo de residência
t_n	Tempo de residência médio
t_q	Tempo de têmpera
t_o	Tempo de residência inicial
T	Temperatura, Transmitância
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_o	Torque corrigido
V	Volt
W	Largura do canal da rosca
W_0	Velocidade angular do disco inferior
α	Fração de polímero cristalizado
β	Constante de velocidade, taxa de mudança de temperatura
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\dot{\gamma}_R$	Taxa de cisalhamento com a correção de Rabinowitsch
$\dot{\gamma}_{corr}$	Taxa de cisalhamento corrigida
Γ	Energia interfacial
δ	Delta, folga da rosca no topo do filete
ϵ	Coeficiente de absorção
η_d	Viscosidade da fase dispersa
η_m	Viscosidade da matriz
η_r	Razão de viscosidades
η_0	Valor de viscosidade para o primeiro platô Newtoniano
η_∞	Valor de viscosidade para o segundo platô Newtoniano

θ	Ângulo entre os polarizadores na direção incidente, ângulo da hélice da rosca
κ_0	Número de onda
$\kappa(T)$	Função da nucleação de cristais em função da temperatura
λ	Comprimento de onda
λ_0	Comprimento de onda da luz incidente
μm	Mícron
v	Velocidade da luz no meio
v_1	Velocidade de propagação da luz perpendicular à direção da ligação mais forte
v_2	Velocidade de propagação da luz paralelo à direção da ligação mais forte
$v(T)$	Função do crescimento de cristais com a temperatura
π	Número pi
σ	Tensão interfacial
σ^2	Variância
ϕ_d	Fração volumétrica da fase dispersa
ϕ_m	Fração volumétrica da fase matriz
ω	Velocidade de rotação da rosca
$\chi(T)$	Termo integral de temperatura assumindo β constante
ΔH	Variação de entalpia
Δn	Birrefringência
Δn^0	Birrefringência intrínseca
Δn_D	Birrefringência mecânica ou de deformação
Δn_F	Birrefringência de forma
Δn_T	Birrefringência total
ΔP	Variação de pressão
Δt	Intervalo de tempo
$\Delta\varphi$	Diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário
$\Delta\sigma$	Diferença entre as tensões principais

1 INTRODUÇÃO

O processamento via extrusão é de grande importância na produção de materiais poliméricos. Nesse tipo de processamento, geralmente é desejável que haja uma boa dispersão e distribuição dos componentes ou a formação de uma estrutura em particular para garantir a melhoria de certas propriedades, como as mecânicas ou de permeação a gases e líquidos [1].

Extrusoras dupla rosca podem ser modulares, isto é, seus perfis de rosca podem ser montados de diversas formas, o que faz com que a escolha dos elementos de rosca a comporem um dado perfil seja uma tarefa de elevada importância. A existência de diversos elementos de rosca, cada qual com características e funções únicas, possibilita inúmeras configurações de rosca a serem executadas, sendo que cada configuração gera graus distintos de misturas dispersiva e distributiva dos componentes de uma mistura polimérica [2], fator que gera uma necessidade maior de planejamento ao se processar materiais poliméricos ao ter-se o objetivo de otimização dos processos de fusão e mistura dos componentes. Para isso, muitos pesquisadores têm voltado sua atenção no estudo do efeito de cada tipo de elemento de rosca e dos parâmetros que eles diretamente afetam.

Nas últimas três décadas, nosso grupo de pesquisa regido pelo Prof. Dr. Sebastião Canevarolo especializou-se no projeto, construção e validação de dispositivos ópticos para monitoramento *in-line* da morfologia polimérica, seja no estado sólido ou no estado fundido (durante o processo de extrusão), usando efeitos da interação da luz com a matéria. Citando alguns trabalhos de nosso grupo, Mélo et al. [3,4] propuseram uma técnica de análise *in-line*, com luz incandescente, para avaliar tempo de residência do polímero fundido durante o processo de extrusão. Pinheiro et al. [5] quantificaram *in-line* a compatibilização entre o polipropileno e a poliamida 6 utilizando como compatibilizante o anidrido maléico. Zborowski et al. [6,7] através de um detector *in-line*, acoplado a matriz da extrusora, verificou a deformação e degradação da segunda fase de blendas poliméricas pelo fenômeno de turbidez. Soares et al. [8] desenvolveram um polarímetro *in-line* e quantificaram birrefringência de fluxo em diferentes poliestirenos com massas molares crescentes. Santos et al. [9] aprimoraram um

detector *in-line* utilizando os fenômenos de birrefringência e turbidez para monitorar as propriedades reo-ópticas de fundidos poliméricos. Silva et al. [10] avaliou *in-line* diferentes composições de fluxo em uma matriz do tipo fenda modular com janelas ópticas em duas posições diferentes utilizando-se de espaçadores para modificar a razão largura/altura na matriz. Estes e outros trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa consolidaram o uso de propriedades ópticas, tais como turbidez e birrefringência, como metodologias de análise da morfologia interna e propriedades de polímeros em processamento. O uso dessas técnicas ópticas no monitoramento de propriedades poliméricas é bastante atrativo, pois a detecção óptica possui tempos de resposta rápidos, alta precisão e não perturbam o ambiente analisado.

Já na Universidade do Minho (UMinho), o grupo de pesquisa regido pelo Prof. Dr. José Covas se especializou no monitoramento *on-line* da extrusão contando com uma extrusora dupla rosca Collin ZK 25P com a presença de um módulo que permite o desvio e retirada de parte do fluxo fundido. Em um dos primeiros estudos de monitoramento *on-line*, Carneiro et al. [11] acoplaram um sistema de coleta de amostras no barril de uma extrusora monorosca e desviaram o fluxo polimérico para medidas *on-line*. A emissão de luz de um traçador fluorescente (perileno) adicionado em uma matriz de poliestireno foi medida com o auxílio de uma sonda óptica, gerando curvas de concentração do traçador versus tempo. Além de diferentes velocidades de rotação de rosca, diferentes posições ao longo do perfil de rosca também foram avaliadas, porém não foram alterados os tipos dos elementos de malaxagem ao longo do estudo. Leite et al. [12] avaliaram a influência da geometria de diferentes elementos de malaxagem na dispersão de nanocompósitos, porém, foi feito um estudo mais focado na alteração da viscosidade dos polímeros com as diferentes condições de processamento, sendo que a análise da eficiência de mistura foi executada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) feitas *off-line*. Mais recentemente, Bicalho et al. [13] também fez uso do monitoramento *on-line* na extrusora Collin avaliando a evolução da fusão de um polipropileno ao longo da extrusão. Diferentes velocidades de rotação de rosca e vazões de alimentação

do polímero na extrusora foram avaliadas, porém, o estudo se restringiu a uma única configuração do perfil de rosca. Assim como os trabalhos apresentados, outros trabalhos podem ser encontrados na literatura fazendo-se uso de técnicas de monitoramento em tempo real de misturas poliméricas na extrusão, inclusive avaliando o efeito de diferentes montagens de perfil de rosca, porém, a comparação de forma quantitativa da influência de cada tipo de elemento de rosca no desenvolvimento destes níveis de mistura é algo ainda faltante, com os resultados atuais restringindo-se a avaliar qualitativamente qual elemento ou condição de extrusão proporciona melhor mistura.

Neste projeto de doutorado, técnicas de caracterização reo-óptica foram utilizadas para o monitoramento *on-line* do impacto de diferentes tipos de elementos de malaxagem nos níveis de mistura, tanto dispersivo como distributivo dos componentes de uma mistura polimérica de PS/PA6, na curta zona de fluxo restrito na qual a morfologia final da mistura polimérica é definida. Análises foram feitas em estado transiente através de medidas de variação de intensidade de luz transmitida com e sem polarização cruzada, quantificando-se a turbidez e a birrefringência da mistura fundida. A novidade científica e objetivo principal do trabalho residem na análise quantitativa em tempo real destes níveis de mistura obtidos na extrusão. Sendo que, para se atingir este objetivo principal, fez-se uma segmentação em objetivos específicos:

- Determinar os perfis de rosca que permitam e potencializem a quantificação da influência de diferentes elementos de malaxagem.
- Desenvolver uma metodologia para o monitoramento *on-line* dos níveis de mistura do sistema polimérico PS/PA6 para posicionamentos distintos do sistema de detecção desenvolvido ao longo da linha principal de extrusão.
- Desenvolver um *software* de controle, aquisição e processamento de sinais em tempo real.
- Propor índices de misturas dispersiva e distributiva e avaliá-los.
- Avaliar a influência de diferentes temperaturas nos níveis de mistura ao longo da extrusão.

- Avaliar a influência de diferentes velocidades de rotação de rosca nos níveis de mistura ao longo da extrusão.
- Realizar uma avaliação *off-line* das propriedades térmicas e reológicas dos polímeros selecionados.

De modo complementar ao trabalho executado em Portugal através do monitoramento *on-line* da extrusão, fez-se uso do mesmo sistema de detecção óptica utilizado nas extrusões em conjunto com um sistema de cisalhamento à quente CSS450 de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) e, monitorou-se a influência de importantes fatores de processamento tais como taxa de cisalhamento e temperatura nas propriedades ópticas e na morfologia interna dos polímeros utilizados como segunda fase (PA6) e matriz (PS) na extrusão. Os objetivos específicos desta etapa de monitoramento no microscópio óptico foram:

- Avaliar a resposta óptica dos polímeros utilizados nas extrusões em temperaturas distintas sob cisalhamento controlado.
- Avaliar o tempo de relaxação característico do polímero matriz utilizado em taxas de cisalhamento semelhantes as utilizadas na extrusão.
- Comparar o desenvolvimento da morfologia no fundido da mistura polimérica sob a influência de diferentes taxas de cisalhamento.

Todos os dados obtidos na caracterização dos polímeros puros e quando dispersos em misturas poliméricas diluídas foram analisados e discutidos e serão apresentados neste texto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Luz e polarização

Luz pode ser definida como um tipo de onda eletromagnética visível ao olho humano, formada pela propagação em conjunto de um campo elétrico e magnético, que se propaga no vácuo com uma velocidade constante de aproximadamente 300 mil km/s. As frequências da luz que são visíveis ao olho humano são chamadas de espectro visível e têm comprimentos entre 400 nm e 700 nm [14].

Ondas eletromagnéticas emitidas por fontes de luz comuns são ditas não polarizadas ou de polarização aleatória. Isso quer dizer que a direção do campo elétrico muda aleatoriamente com o tempo, embora mantenha-se perpendicular à direção de propagação da onda. A Fig. 2.1 exemplifica a luz não polarizada, que também pode ser representada matematicamente como a sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes. Para transformar a luz não polarizada em polarizada, geralmente faz-se uso de um polarizador. Este, por sua vez, pode ser qualquer dispositivo óptico que transforme a luz não polarizada em luz com algum tipo de polarização. Há muitos tipos de polarizadores e com configurações diversas, mas todos eles selecionam um estado de polarização em detrimento de todos os outros. Neste trabalho foram utilizados polarizadores lineares, os quais se baseiam no fenômeno físico do dicroísmo, que consiste na absorção seletiva de um dos dois estados de polarização ortogonal [14].

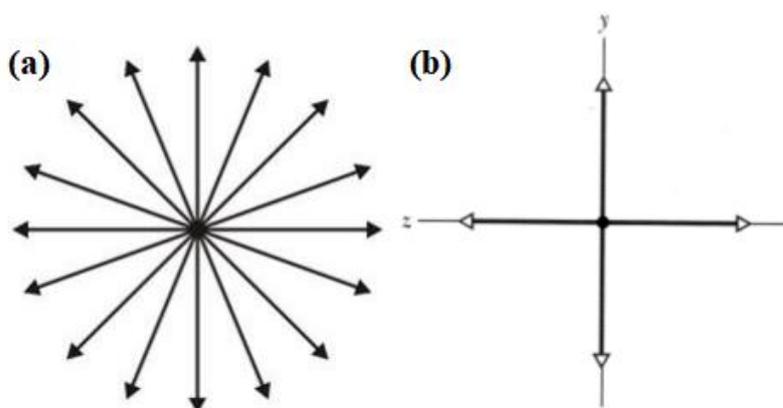


Figura 2.1 - Representação da luz não polarizada (a) luz não polarizada com o campo elétrico mudando aleatoriamente e (b) representação matemática da sobreposição de dois estados ortogonais e com amplitudes iguais

A Fig. 2.2 ilustra o fenômeno de polarização da luz, onde a luz não polarizada incide no polarizador e somente sua componente paralela à direção do seu eixo óptico é transmitida.

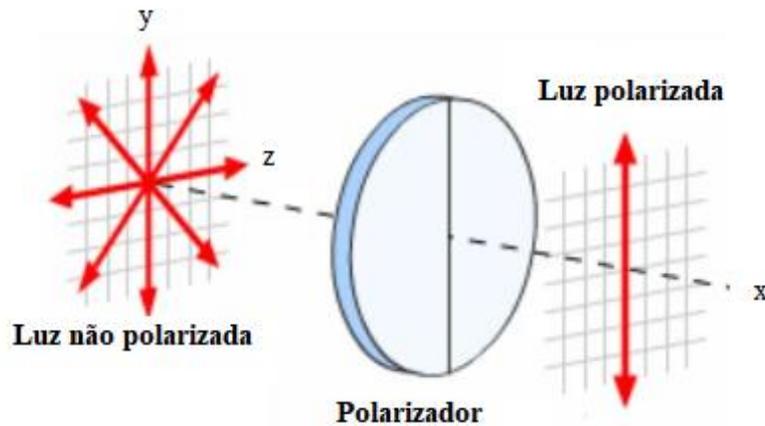


Figura 2.2 - Polarização da luz através de um polarizador

A intensidade da luz polarizada transmitida (I) pode ser determinada considerando-se uma luz não polarizada com componentes nos eixos y e z e um polarizador com eixo de transmissão paralela ao eixo y . Como representado pela Fig. 2.2, somente a componente y será transmitida pelo polarizador, enquanto a componente z é absorvida e, o equivalente à metade da intensidade da onda original (I_0) é perdida e a intensidade da luz polarizada transmitida, I , é metade de I_0 . Ao se considerar que a luz incidente no polarizador já é polarizada, deve ser feita sua decomposição de forma que a componente transmitida seja o vetor decomposto no eixo y (E_y), dada pela Eq. 2.1, e a componente absorvida o vetor decomposto no eixo z (E_z), dada pela Eq. 2.2.

$$E_y = E \cos \theta \quad (2.1)$$

$$E_z = E \sin \theta \quad (2.2)$$

Como a intensidade de uma onda eletromagnética (I) é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico (\vec{E})², a intensidade transmitida (I) pode ser obtida pela Eq. 2.3, conhecida como lei de Malus [15].

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (2.3)$$

Ao se alinhar dois polarizadores, seus efeitos se sobrepõem e a transmissão de luz é diretamente relacionada ao ângulo entre eles, de tal modo que, caso ambos os polarizadores estejam com os seus eixos de transmissão em paralelo ($\theta = 0^\circ$), a intensidade da luz transmitida é máxima, por outro lado, caso ambos estejam com seus eixos de transmissão perpendiculares ($\theta = 90^\circ$), a intensidade da luz transmitida é zero, com toda a luz incidida sendo absorvida, conforme observado na Fig. 2.3.

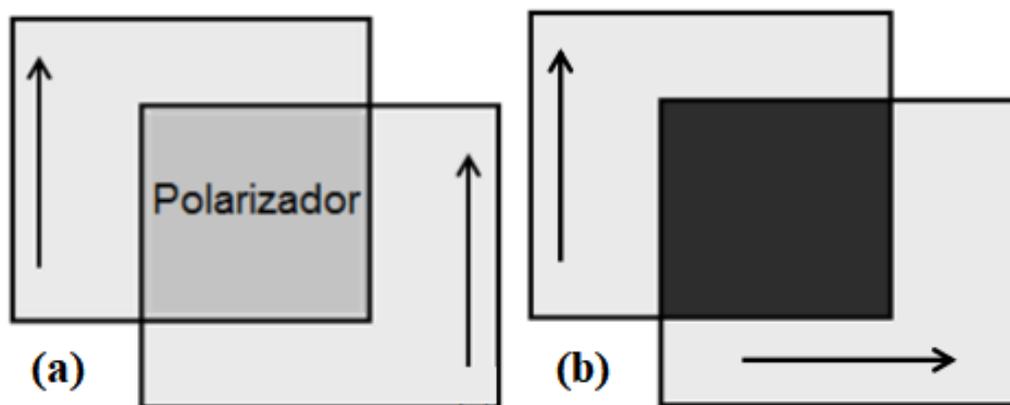


Figura 2.3 - Luz incidindo em um polarizador e um analisador dispostos em diferentes ângulos: (a) 0° (b) 90° . Setas indicam a direção do eixo óptico dos polarizadores

2.2 Refração da luz

Ao incidir sobre um material transparente de composição homogênea, a luz é transmitida e se propaga através do material. A refração é caracterizada pela redução de velocidade de propagação da luz neste material devido aos obstáculos internos presentes no mesmo.

A incidência de um raio luminoso em uma superfície que separa dois meios diferentes, conforme mostrado na Fig. 2.4, ocasiona a refração. O raio de luz incidente sofre uma mudança de direção, que ocorre apenas na interface entre os meios [14].

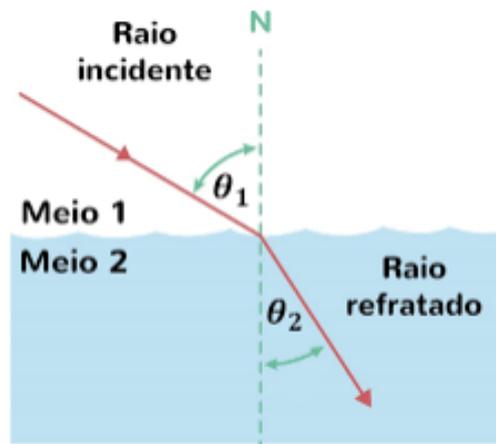


Figura 2.4 - Refração de um feixe de luz incidente na interface ar-água

O raio refratado se propaga pelo interior do segundo meio em uma nova direção com um ângulo de refração θ_2 , o qual está relacionado com o ângulo oblíquo de incidência θ_1 através da Eq. 2.4, conhecida como lei de Snell-Descartes.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.4)$$

sendo n_1 e n_2 constantes adimensionais, denominadas índices de refração, dependentes do meio onde a luz se propaga. Assim, n_1 é o índice de refração do primeiro meio e n_2 é o índice de refração do segundo meio. O cálculo do índice de refração é realizado pela divisão da velocidade da luz no vácuo (c) com a velocidade da luz no meio (v), dada pela Eq. 2.5.

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.5)$$

2.3 Interação da luz com a matéria

Toda a matéria é formada por átomos, que por sua vez são constituídos de cargas negativas e positivas. Para descrever a interação entre luz e matéria, há de ser considerado que a luz possui comportamento tanto de onda como de partícula. Quando tratada como radiação eletromagnética, ela vai interagir com

as cargas presentes na matéria, que por sua vez ficam sujeitas a um movimento ondulatório devido ao campo elétrico da radiação incidente [16].

A radiação eletromagnética, luz, ao incidir sobre um material, fica sujeita a ocorrência direta de três fenômenos decorrentes da interação com um obstáculo (Fig. 2.5). Da radiação incidente (I_0), uma parte é refletida na interface entre os dois meios (I_R), fenômeno este que consiste na absorção seguida de emissão no mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Outra parte da radiação é transmitida através do material, podendo haver transmissão com mudança da direção de propagação (I_T) ou sem mudança de sua direção de propagação (I) e, outra parte é absorvida pelo mesmo (I_A) [17]. Das frações refletidas (I_R) e transmitidas com mudança da direção de propagação (I_T), temos o conceito de espalhamento de luz (I_E), que se caracteriza em uma mudança de direção da radiação (refração), que pode ocorrer de maneira elástica (com a luz espalhada tendo frequência igual ao da luz incidente) ou inelástica (com a luz espalhada com frequência diferente da luz incidente), sendo que, para o segundo caso, o espalhamento é chamado de espalhamento Raman ou de Brillouin [17]. Os espalhamentos de luz que governam os fenômenos descritos neste trabalho são exclusivamente do tipo elástico.

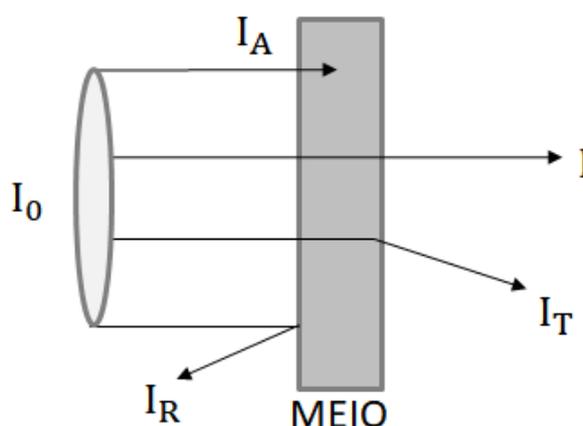


Figura 2.5 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão (I_R), absorção (I_A), transmissão com alteração na direção de propagação (I_T) e transmissão sem alteração na direção de propagação (I) em virtude da interação da luz incidente (I_0) com a matéria

A expressão da atenuação que o feixe luminoso incidente de intensidade I_0 sofre ao interagir com a matéria é mostrada na Eq. 2.6 [18].

$$I_0 - I = I_R + I_T + I_A \quad (2.6)$$

em que I_R , I_T e I_A são, respectivamente as intensidades dos feixes luminosos refletido, transmitido e absorvido e, I equivale a intensidade do feixe luminoso transmitido sem alteração em sua direção de propagação.

Partículas, de tamanhos na faixa micrométrica, atenuam a luz incidente via transmissão com baixa absorção e reflexão, enquanto moléculas, de tamanhos na faixa nanométrica, mostram-se impenetráveis à transmissão da luz, havendo principalmente a atenuação da luz via absorção [19]. No caso de polímeros puros fundidos (estado amorfo) incididos por luz na faixa do visível (400 - 700 nm), o fenômeno da absorção pode ser desprezado, uma vez que estes não apresentam frequências naturais de vibração cujos comprimentos de onda correspondentes estejam contidos nessa faixa. Isso leva a geração de materiais transparentes. A parte da radiação que é transmitida é objeto de estudo da turbidimetria.

2.3.1 Turbidez

A turbidez pode ser definida como a atenuação de um feixe de luz transmitido ao passar por um meio. O feixe transmitido é afetado pelo fato de haver redução de sua intensidade conforme penetra neste meio material e, também, por haver uma redução de sua velocidade de propagação. De maneira geral, a turbidez é resultado das contribuições da radiação absorvida e espalhada, levando a uma atenuação do feixe transmitido ao emergir do material [17,20]. Em polímeros, a turbidez depende da fração volumétrica, tamanho de partícula e forma da fase dispersa. Em uma população de partículas, a turbidez aumenta quando a concentração de partículas cujos tamanhos estão próximos da faixa de comprimento de onda da luz visível aumenta [20]. A turbidez pode ser utilizada para analisar a dispersão de partículas sólidas em polímeros, pois estas atuam como obstáculos de dispersão à passagem da luz. Partículas

também podem ser tomadas como traçadoras, por exemplo, revelando sua posição em um meio fluente [21]. Devido ao aparecimento de múltiplos efeitos de espalhamento em um grande número de partículas, a detecção é limitada para baixas concentrações de volume da fase dispersa, tipicamente até 5,0 % p/p, sob as quais a linearidade do sinal do detector é obtida.

A Fig. 2.6 representa um feixe luminoso de intensidade I_0 sendo transmitido em um meio distinto ao que anteriormente se propagava.

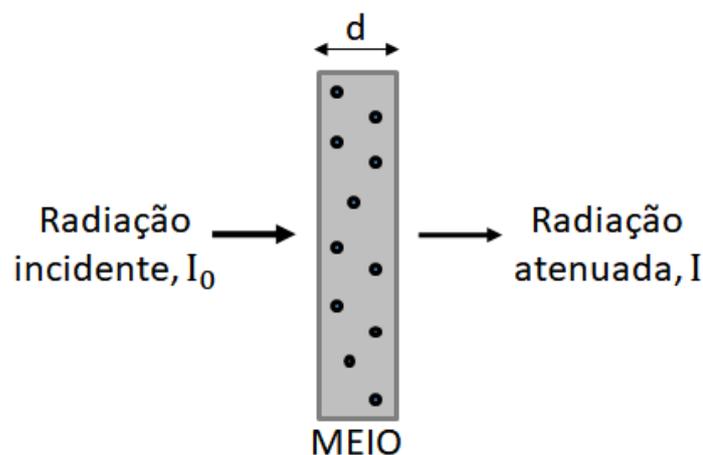


Figura 2.6 - Feixe luminoso incidente em um meio de espessura d com um conjunto de partículas

O meio mostrado na Fig. 2.6 possui inúmeras partículas dispersas, estas por sua vez atuam como fontes absorvedoras e espalhadoras de radiação, resultando em um feixe emergente com intensidade atenuada, I . O fenômeno mostrado pode ser matematicamente descrito pela equação de uma onda harmônica com decaimento exponencial em sua amplitude à medida que se propaga no meio em questão. A intensidade desta onda é descrita pela Eq. 2.7 com os termos, I_0 representando a intensidade incidente do feixe no material, κ_0 , o número de onda e d , o caminho óptico (espessura da amostra). O índice de refração n é composto de uma componente n' que quantifica a atenuação da onda e n'' que define a extinção da luz. Sendo assim, o primeiro termo exponencial da Eq. 2.7 se relaciona ao fenômeno da transmissão da luz ao passo

que o segundo termo exponencial se relaciona com o fenômeno de extinção da luz (reflexão e absorção da luz) [18].

$$I = I_0 \exp(-2i \cdot \kappa_0 \cdot n' \cdot d) \exp(-2\kappa_0 \cdot n'' \cdot d) \quad (2.7)$$

Desta maneira, a queda de intensidade do feixe de luz decorrente do fenômeno de extinção da luz pode ser representada pela Eq. 2.8.

$$I = I_0 \exp(-2\kappa_0 \cdot n'' \cdot d) \quad (2.8)$$

A partir da Eq. 2.8 pode-se chegar na transmitância (T) do meio, dada pela razão entre a intensidade incidente (I_0) e a transmitida sem espalhamento de luz detectada pelo receptor de luz (I), mostrada na Eq. 2.9 [18].

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-2\kappa_0 \cdot n'' \cdot d) \quad (2.9)$$

A transmitância dada pela Eq. 2.9 pode ainda ser escrita como mostrado na Eq. 2.10 com os termos ϵ e K representando os coeficientes de absorção (absortividade molar) e de espalhamento, respectivamente, e d , a espessura da amostra. A soma destes coeficientes representa a atenuação da intensidade do feixe incidente gerada pelo meio [18].

$$T = \exp[-d(\epsilon + K)] \quad (2.10)$$

Neste trabalho, é assumido que a redução na intensidade de luz transmitida, relacionada com a transformação do sinal óptico em tensão (V) pelo detector, está diretamente relacionada ao fator de atenuação na transmissão (transmitância). De tal modo que:

$$T = 1 - I_N \Rightarrow I_N = 1 - T \quad (2.11)$$

onde T é a transmitância. Pela Eq. 2.11, tem-se que I_N é igual a zero quando a transmitância é igual a 1, situação que indica que quando não há qualquer meio atenuante a transmitância é máxima e I_N assume um valor de linha de base. Sendo assim, a intensidade da luz transmitida (I) medida por um detector óptico pode ser normalizada (I_N) para um valor adimensional entre zero e um [7], de acordo com a Eq. 2.12.

$$I_N = \frac{I - I_S}{I_0 - I_S} \quad (2.12)$$

onde I é a tensão de resposta da amostra medida, I_S é a resposta de saturação do detector medida com o desligamento da fonte de luz e I_0 é a máxima resposta do detector medida apenas com o fluxo sem partículas atenuantes de luz.

A turbidimetria se baseia em quantificar a atenuação de uma radiação incidente em um meio espalhador. Um importante uso desta ferramenta está na dispersão de partículas sólidas em polímeros, em que, por estas partículas atuarem como obstáculos à passagem do feixe de luz, elas acabam atuando como traçadores, revelando, por exemplo, seu posicionamento no meio no qual estão inseridas, sendo desta forma de grande utilidade para se entender as propriedades do polímero.

2.3.2 Birrefringência

Muitas substâncias são opticamente anisotrópicas, ou seja, suas propriedades ópticas não são iguais para todas as direções em uma mesma amostra. Isto se deve ao fato de que os átomos da rede não estão dispostos de um modo totalmente simétrico. Como consequência, a polarização produzida em um cristal por um campo elétrico externo depende da direção do campo aplicado com relação as direções da rede cristalina, sendo assim, a velocidade de propagação da luz nesses materiais também depende da direção da radiação incidente [22].

A luz propaga-se através de uma substância excitando os elétrons em seu interior. A velocidade da onda e, conseqüentemente, o índice de refração da luz

depende da diferença entre a frequência do campo elétrico \vec{E} incidente e a frequência natural dos elétrons. Qualquer anisotropia nas forças de ligação reflete-se numa anisotropia correspondente do índice de refração [22].

Se o campo \vec{E} incidente for paralelo à direção da ligação mais forte, temos um índice de refração resultante dito extraordinário (n_e), porém, se o \vec{E} for perpendicular à direção da ligação mais forte, temos um índice de refração dito ordinário (n_o). Um material desta natureza, que possui dois índices de refração distintos (dupla refração da luz), é dito um material birrefringente [22], sendo que, a diferença destes índices de refração é a definição matemática de birrefringência, conforme mostrado na Eq. 2.13.

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.13)$$

onde n_e e n_o são, respectivamente, o índice de refração extraordinário e o índice de refração ordinário.

Quando a luz penetra em um meio birrefringente, ela é decomposta em duas ondas refratadas com polarização linear e com campos elétricos perpendiculares entre si. A velocidade de propagação nas direções de propagação destas duas ondas refratadas é diferente, de acordo com a Eq. 2.14 e a Eq. 2.15.

$$n_o = \frac{c}{v_1} \quad (2.14)$$

$$n_e = \frac{c}{v_2} \quad (2.15)$$

onde c é a velocidade da luz, v_1 , a velocidade de propagação perpendicular à direção da ligação mais forte e v_2 , a velocidade de propagação paralela à direção da ligação mais forte.

Para polímeros com grupos laterais de alta polarizabilidade como o poliestireno (PS), quando o campo elétrico da luz incidente se propaga paralelo

a sua cadeia (paralelo ao eixo óptico), ele se depara com ligações simples C-C (carbono-carbono) de baixa polarizabilidade e sofre apenas um pequeno retardo em sua velocidade, comparado com a propagação perpendicular à cadeia, onde encontra duplas ligações do anel aromático que retardam em uma maior intensidade sua propagação. A resultante desse comportamento é equivalente a $v_2 > v_1$, o que caracteriza a esse polímero uma birrefringência intrínseca (Δn^0) negativa (Fig. 2.7). Já para polímeros sem grupos laterais de alta polarizabilidade (Ex. PE e PP) ou que tais estruturas se situam na cadeia polimérica (Ex. PBT e PET), as ligações paralelas à cadeia possuem uma polarizabilidade maior que as ligações perpendiculares à mesma, de tal modo que $v_2 < v_1$, fazendo com que esses polímeros apresentem uma birrefringência intrínseca (Δn^0) positiva.

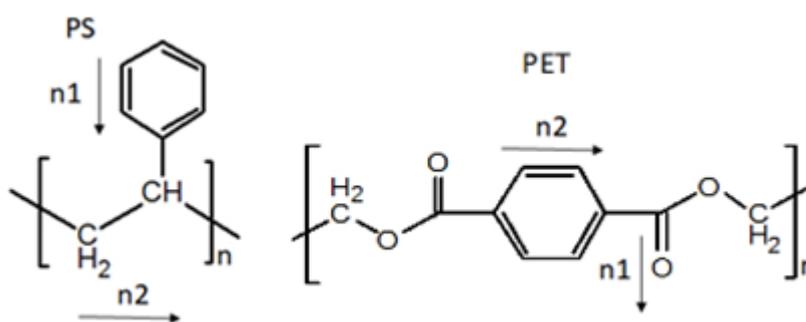


Figura 2.7 - Meros de PE e PET indicando a direção dos índices de refração n_1 e n_2

Devido a esta diferença nas velocidades de propagação, quando estas ondas refratadas emergem, existirá uma diferença de fase em relação aos campos elétricos que é dado pela Eq. 2.16 [22].

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_o} d \cdot \Delta n \quad (2.16)$$

onde $\Delta\varphi$ é a diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário, d , a espessura da amostra, λ_o , o comprimento de onda da luz incidente e Δn , a birrefringência.

Rearranjando-se a Eq. 2.16 surge o conceito da diferença de caminho óptico (*Optical path difference* - OPD), conforme é mostrado na Eq. 2.17.

$$OPD = \frac{\Delta\varphi \cdot \lambda_0}{2\pi} = d \cdot \Delta n \quad (2.17)$$

Ambos os raios de luz geram uma onda resultante que vibra no mesmo plano do analisador. Para a luz monocromática, se a diferença de velocidade entre os raios for um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$ sendo $n = 1, 2, 3\dots$), diz-se que os raios estão retardados um em relação ao outro. Essa condição de interferência resulta em uma onda de mínima intensidade (escurecimento). Por outro lado, se a diferença entre as velocidades for de múltiplos da metade de comprimento de onda ($n\lambda$ sendo $n = 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, \dots$) os raios se somam, produzindo uma onda de máxima iluminação [22].

Quando é utilizada luz branca, as interferências entre os raios aparecem em forma de cores. A condição de interferência que resulta em um escurecimento em um dado comprimento de onda, significa a sua eliminação do espectro de cores e que sua cor complementar ficará visível. As cores visualizadas são chamadas de cores de interferência. Existem várias ordens de interferência, que dependem das cores resultantes de uma diferença de velocidade de $1\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots, n\lambda$. Elas são então chamadas de cores de interferência de primeira ordem, de segunda ordem e assim por diante conforme indicado na carta de cores de Michel-Lévy na Fig. 2.8.

A carta de cores de Michel-Lévy é a representação gráfica da relação entre a defasagem, a birrefringência e a espessura do material. Ela mostra a sequência das cores de interferência em polarizadores cruzados, da esquerda para a direita. A espessura da amostra (μm), ou seja, seu caminho óptico, é dada na escala vertical esquerda. Os valores de birrefringência estão listados no topo da carta, com linhas radiais a partir do canto inferior esquerdo, representando valores de igual birrefringência em função da espessura do material. Logo, conhecendo-se a espessura do material e o comprimento de onda da cor visualizada é possível calcular a birrefringência [22].

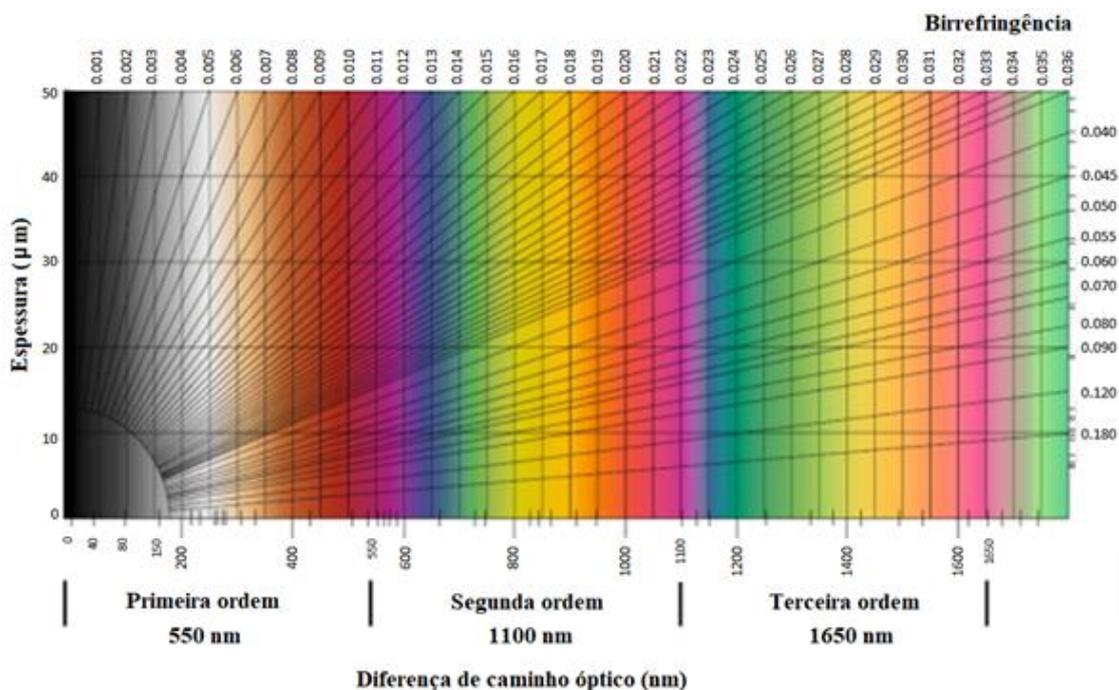


Figura 2.8 - Carta de cores de interferência de Michel-Lévy, considerando-se um comprimento de onda médio de 550 nm para a luz branca. Adaptado de [23]

De forma experimental, a técnica de análise mais empregada para se quantificar a birrefringência de um material é denominada Polarimetria [18]. Esta técnica consiste na interposição do meio birrefringente ao par de polarizadores cruzados à radiação incidente, o primeiro para polarizar a luz e o segundo para analisar a luz polarizada resultante, de acordo com o esquema na Fig. 2.9.

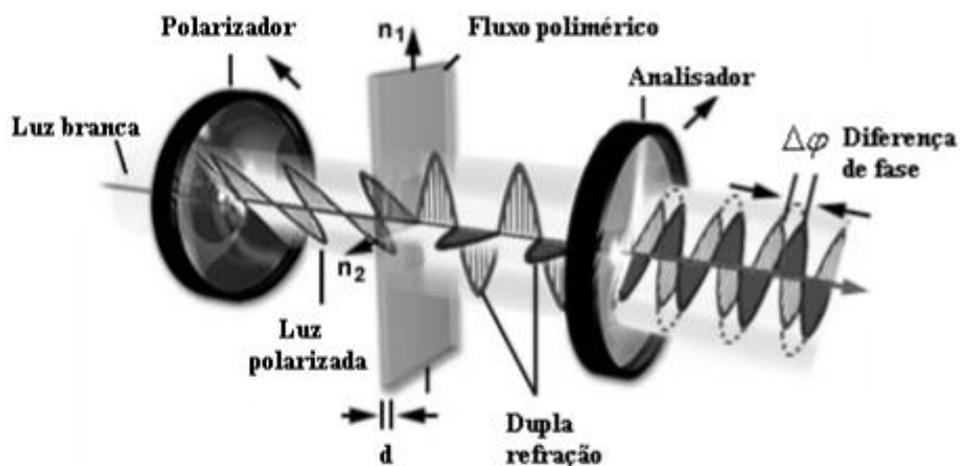


Figura 2.9 - Esquema de polariscópio para medida de birrefringência. Adaptado de [18]

No cálculo da intensidade de luz transmitida após a passagem da luz por um material birrefringente deve-se considerar o ângulo (θ) formado entre o eixo óptico do material birrefringente em relação ao eixo de transmissão do polarizador e do analisador (Fig. 2.9) e a defasagem existente entre os raios extraordinário e ordinário. Sendo assim, a intensidade da luz transmitida (I) é dada pela Eq. 2.18.

$$I = I_0 \text{sen}^2 2\theta \text{sen}^2 \frac{\Delta\varphi}{2} \quad (2.18)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, θ , o ângulo entre os polarizadores na direção da luz incidente e $\Delta\varphi$, a diferença de fase.

Substituindo-se a Eq. 2.17 na Eq. 2.18 e posicionando um meio material birrefringente (ou fluxo polimérico fundido) na bissetriz do ângulo reto formado pelos polarizadores, forma-se um ângulo de 45° em relação aos eixos dos polarizadores (Fig. 2.9). Nesta circunstância, tem-se que a intensidade da luz transmitida I é máxima e dependente apenas da diferença de fase $\Delta\varphi$, de acordo com a Eq. 2.19 [18].

$$I^B_N = \frac{I}{I_0} = \text{sen}^2 \frac{OPD\pi}{\lambda} \quad (2.19)$$

em que I^B_N é a intensidade de luz transmitida normalizada sob polarização cruzada.

Reescrevendo-se a Eq. 2.19 é obtido a OPD em função da intensidade de luz transmitida normalizada, dada pela Eq. 2.20.

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{I^B_N} \quad (2.20)$$

Ao simular a intensidade de luz de acordo com a Eq. 2.20 e sobrepondo à carta de cores de Michel-Lévy (Fig. 2.8), observa-se que I^B_N tem um comportamento senoidal, onde seus mínimos coincidem com o início e o fim das

ordens das cores de interferência, e seus máximos com a metade destas ordens, sendo o primeiro máximo e o primeiro mínimo na cor prata (275 nm) e na cor magenta (550 nm), respectivamente, para a luz branca como fonte de iluminação. Assim, com a utilização de equipamentos que detectem sinais luminosos, estudos de birrefringência podem ser realizados [22].

A intensidade de luz transmitida medida por um detector óptico pode ser normalizada para um valor adimensional definido entre zero e um [8], usando a intensidade mínima enquanto os polarizadores estão cruzados (I_C) e a intensidade máxima enquanto os polarizadores estão em paralelo (I_P), conforme mostrado na Eq. 2.21.

$$I_N^B = \frac{I - I_C}{I_P - I_C} \quad (2.21)$$

A partir da medida dos sinais ópticos normalizados e apresentados nas Eq. 2.20 e 2.21, é possível determinar a birrefringência do material ou do polímero fundido em fluxo conhecendo-se a espessura d , no entanto, este valor de birrefringência medida é considerada como a birrefringência total (Δn_T), um valor resultante de todas as contribuições dos diferentes tipos de birrefringência possivelmente presentes, uma vez que a birrefringência de um material é resultado da combinação de quatro componentes [18]. A primeira componente já foi previamente mostrada, a birrefringência intrínseca (Δn^0) que tem sua origem nos tipos de átomos presentes e na distribuição espacial no material, sendo resultado da assimetria a nível molecular (atributo comum em polímeros), cujas ligações possuem níveis distintos de polarizabilidade [18]. A Tabela 2.1 apresenta valores típicos de birrefringência intrínseca de alguns polímeros [24], calculados pela Eq. 2.22, conhecida por equação de Loréntz-Lorenz.

Tabela 2.1 - Birrefringência intrínseca (Δn^0) de alguns polímeros [24]

Polímero	PS	PMMA	PP	PE	PA6
Δn^0	-0,1	-0,004	0,04	0,11	0,035

$$\Delta n^0 = \frac{2}{9} \pi \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{\bar{n}} \right) \cdot \frac{\rho N_A}{M_0} \Delta \alpha \quad (2.22)$$

em que, α é a anisotropia de polarizabilidade de cada mero polimérico, N_A é o número de Avogadro, ρ é a densidade do polímero, \bar{n} é o valor médio de refração do polímero e M_0 é a massa molar de cada mero polimérico. Como \bar{n} e ρ não variam muito dentro das espécies poliméricas, a birrefringência intrínseca é determinada principalmente pela razão $\Delta \alpha / M_0$.

A segunda componente é conhecida como birrefringência mecânica ou de deformação (Δn_D), que surge da imposição de alguma tensão seja esta de compressão ou de expansão, que altera as conformações das cadeias poliméricas levando a uma alteração do índice de refração [25] e que permanecem em virtude de a estrutura não conseguir relaxar completamente durante o resfriamento e congelamento do material, gerando tensões residuais internas e anisotropia nas propriedades ópticas. Estas alterações contribuem matematicamente (Eq. 2.23) para o valor total de birrefringência.

$$\Delta n_D = C \cdot \Delta \sigma \quad (2.23)$$

onde C é o coeficiente de tensão óptica e $\Delta \sigma$, a diferença entre as tensões principais.

Esse tipo de birrefringência pode interferir negativamente no desempenho de dispositivos ópticos, tais como lentes e painéis de LCD (*Liquid Crystal Display*). Uma alternativa para resolver tal problema foi proposta por Tagaya et al. [26], que estudou uma metodologia para controlar e compensar a birrefringência mecânica em polímeros utilizados em dispositivos ópticos, baseados na dopagem das cadeias poliméricas com nanocristais inorgânicos anisotrópicos. Neste trabalho, devido à importância da relação entre tempo de relaxação e surgimento de tensões residuais, uma avaliação dos tempos de relaxação dos polímeros do estudo em certas situações de processamento foi realizada.

A terceira componente é a birrefringência de fluxo que tem sua origem na orientação imposta em uma dada direção de fluxo de tal modo que o balanço entre os índices de refração nas direções 1 e 2 (paralela e perpendicular ao fluxo) é alterado, i.e., o surgimento de tensões nestes materiais promove mudanças conformacionais das cadeias poliméricas, de novelos aleatórios (conformação de equilíbrio no estado quiescente) para novelos orientados pelo fluxo em uma direção preferencial, como representado na Fig. 2.10. Por consequência, a birrefringência do sistema também é alterada [25].

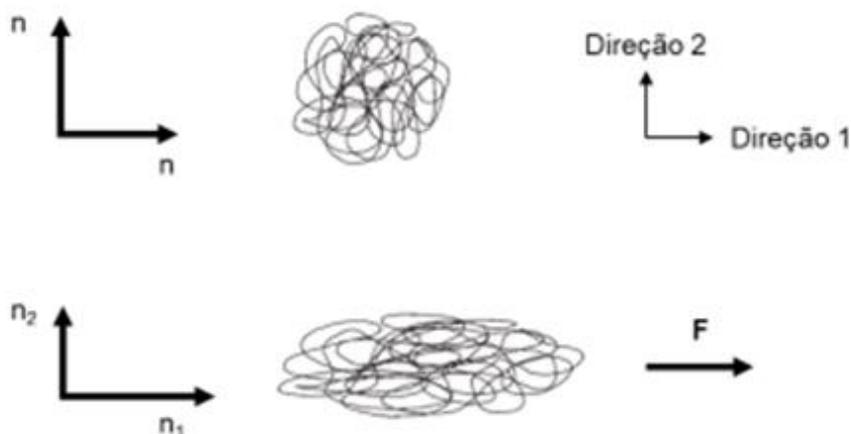


Figura 2.10 - Representação de uma cadeia polimérica enovelada antes e depois da aplicação de uma força na direção 1, o que gera anisotropia em suas propriedades ópticas. Adaptado de [27]

A quarta componente é a birrefringência de forma (Δn_F) que se faz presente apenas em sistemas com mais de uma fase, cada uma com índices de refração distintos. Requer-se que uma das fases seja geometricamente anisotrópica, geralmente na forma de cilindros ou lamelas, pois partículas esféricas não apresentam birrefringência de forma. Quando o sistema passa por uma orientação, a fase dispersa tem sua forma modificada em uma dada direção, fato que altera a velocidade de propagação da luz nas direções axiais do sistema configurando a birrefringência de forma [25].

Para o caso de bastões cilíndricos opticamente anisotrópicos com índice de refração n_1 , paralelos e separados por uma matriz opticamente isotrópica de

índice de refração n_2 , de tal maneira que as distâncias entre os cilindros sejam menores ou iguais ao comprimento de onda da luz incidente, 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, dados pelas Eq. 2.24 e Eq. 2.25. Δn_F pode, portanto, ser calculada por meio da Eq. 2.26, que é função da fração volumétrica da fase dispersa e do índice de refração de ambos os componentes do sistema.

$$n_{\parallel}^2 = \phi_d n_d^2 + \phi_m n_m^2 \quad (2.24)$$

$$n_{\perp}^2 = n_m^2 \left[\frac{(\phi_d + 1)n_d^2 + \phi_m n_m^2}{(\phi_d + 1)n_m^2 + \phi_m n_d^2} \right] \quad (2.25)$$

$$\Delta n_F = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{\phi_d \phi_m (n_d^2 - n_m^2)}{2n_{\parallel} [(\phi_d + 1)n_m^2 + \phi_m n_d^2]} \quad (2.26)$$

em que ϕ_d e ϕ_m são as frações volumétricas da fase dispersa geometricamente anisotrópica e da matriz isotrópica respectivamente.

2.4 Processamento de polímeros por extrusão

O processo de extrusão consiste na alimentação do material polimérico, na forma de grãos ou em pó, por meio de um funil de alimentação conectado ao barril (cilindro) da extrusora, sendo este aquecido através de resistências elétricas. Por meio da atuação do movimento de uma ou mais roscas dentro do barril, o polímero alimentado é transportado e, durante este percurso, o material é progressivamente aquecido, fundido, plastificado, homogeneizado, comprimido e finalmente é forçado a passar através de uma saída na extremidade dita matriz. Depois de sair pela matriz, o material ganha o formato final da peça, sendo que, o mesmo deve ser resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea ou de cristalização, de modo a assegurar a estabilidade dimensional [28].

Em 1959, Maddock [29] realizou uma primeira tentativa de se modelar o processo de fusão em uma extrusora monorosca através de uma metodologia atualmente conhecida por *screw-freezing*, na qual, ele acionou a rotação da rosca em estado estacionário para, em seguida, interromper e aplicar um resfriamento rápido no barril assim congelando o polímero dentro do canal. O barril foi aquecido novamente para derreter levemente o polímero e a rosca empurrada para fora do barril quando o polímero começou a derreter na superfície do barril. Em seguida, a tira de polímero solidificada foi removida do canal da rosca e cortada em muitos locais para examinar as seções transversais ao longo do canal, sendo coletados 20 cortes em posições distintas. Uma certa quantidade de pellets coloridos foi misturada no funil de alimentação para melhor visualizar o mecanismo de fusão e o padrão de vazão da extrusora, conforme apresentado na Fig. 2.11. O experimento revelou a existência de duas importantes estruturas nos canais da rosca: o leito sólido e do *melt pool*. Além disso, o experimento mostrou o comportamento de mistura do material ao longo do processo de fusão.

Ao longo dos estudos de Maddock, os níveis de mistura encontrados foram relativamente baixos para uma extrusora simples de rosca única. No entanto, tais estudos têm um grande valor na compreensão dos fenômenos de fusão e mistura, uma vez que, anteriormente encontrava-se na literatura muita modelagem e cálculos com o intuito de explicar tais fenômenos, porém poucos estudos práticos. De modo geral, os resultados e discussões apresentados por Maddock com esta nova metodologia de análise (*screw-freezing*) deu início a um novo período com vários trabalhos científicos focados em melhorar o desempenho da mistura na extrusão.

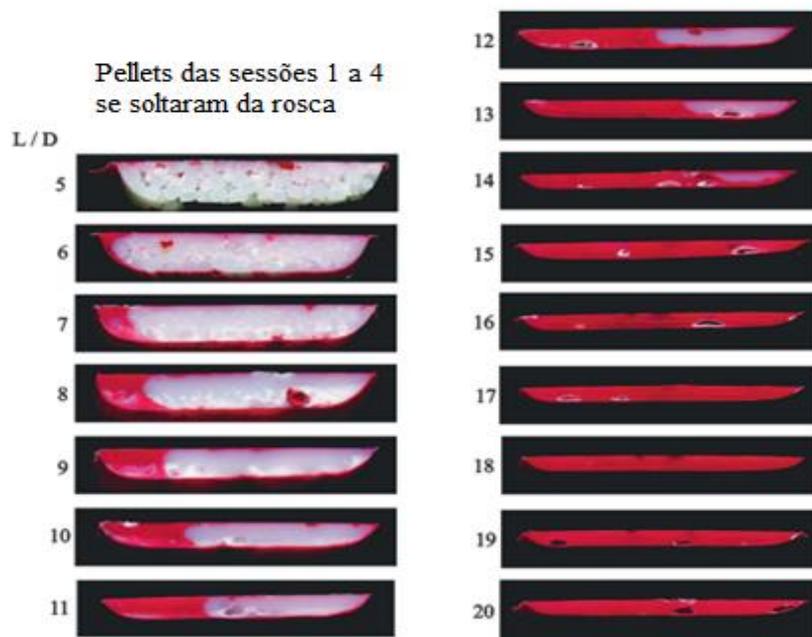


Figura 2.11 - Seções de cortes transversais obtidos por Maddock [29] pela metodologia *screw-freezing*. Adaptado de [30]

Fazendo-se uso da metodologia *screw-freezing*, Tadmor [31] publicou o primeiro modelo do processo de fusão em uma extrusora. Este modelo mostra que uma fina camada de polímero fundido é formada entre o barril aquecido e o sólido acumulado no canal da rosca. Este leito sólido é gradualmente reduzido pelo fluxo transversal pelos efeitos combinados da condução de calor pelo barril e da dissipação viscosa do fundido, conforme mostrado na Fig. 2.12.

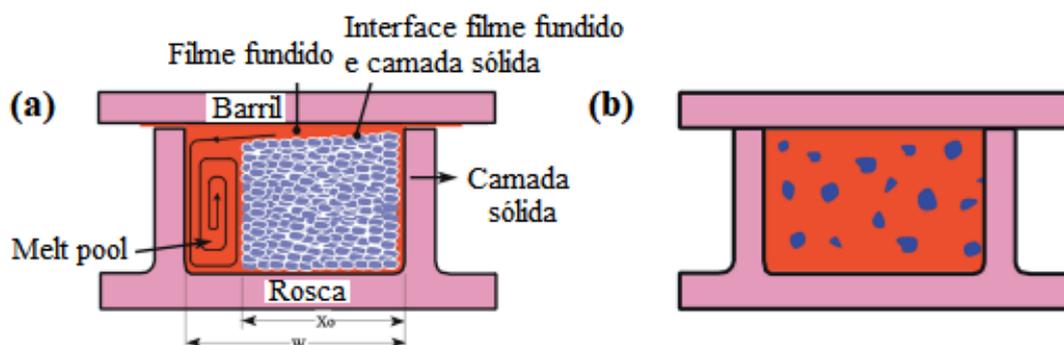


Figura 2.12 - Mecanismos de fusão polimérica em um canal de rosca: (a) Fusão por dissipação do leito sólido e (b) Fusão por condução de calor completando a formação do *melt pool*. Adaptado de [30]

O modelo de Tadmor assim como a metodologia *screw-freezing* desenvolvida por Maddock servem de base para o desenvolvimento de novas pesquisas até os dias atuais. No entanto, Machado et al. [32] mostraram que em blendas poliméricas, a coalescência da fase dispersa continua a se desenvolver durante o tempo que decorre entre o desligamento e a remoção das roscas da máquina, o que pode levar a conclusões precipitadas.

O comportamento prático da extrusão é normalmente mais complexo do que o proposto pelos modelos teóricos tais como os apresentados acima, principalmente devido à grande variedade de extrusoras, porém, apesar das limitações, tais modelos são importantes pois serviram de base para os desenvolvimentos científicos que se seguiram.

2.4.1 Tipos de extrusoras

Um aspecto que interfere fortemente nas características de processamento via extrusão e, conseqüentemente, incentiva o surgimento de distintos modelos teóricos é a quantidade de roscas presentes na extrusora. A rosca pode ser considerada o componente mais importante de uma extrusora, pois é através de sua extensão que o material passa pelos fenômenos térmicos e mecânicos envolvidos no processo. Extrusoras podem ser operadas com o uso de uma rosca única, denominada extrusora monorosca ou roscas múltiplas, sendo o exemplo mais convencional de duas roscas denominada extrusora dupla rosca [33].

Extrusoras monorosca são mais usuais que extrusoras dupla rosca devido a sua relativa simplicidade e custo, seja de manutenção ou de valor comercial da máquina. Porém, ao se comparar ambos os tipos, algumas diferenças se tornam evidentes. O mecanismo de transporte da extrusora monorosca é por arraste induzido, ou seja, arraste friccional na zona de transporte de sólidos e arraste viscoso na zona de transporte do fundido. Por sua vez, na extrusora dupla rosca o transporte é proporcionado pelo deslocamento positivo do material, que depende do posicionamento do filete de uma rosca em relação ao canal da outra rosca. Além disso, os dois tipos possuem perfis de velocidades distintos, uma vez que, na extrusora monorosca este é mais bem definido e de

descrição analítica mais fácil, já na extrusora dupla rosca, com a possibilidade de incrementar a rosca com vários elementos de mistura e transporte negativo, o perfil de velocidades assume um comportamento complexo [2,34].

Este aspecto de maior complexidade e, ao mesmo tempo, de maior flexibilidade com relação as possibilidades de montagem de perfil de extrusoras dupla rosca levam a certas vantagens perante as extrusoras monorosca, tais como: melhor alimentação, tempos de residência mais curtos e com distribuição mais estreita, maior capacidade de mistura dos componentes, aumento da área interfacial entre os componentes, boa transferência de calor, grande capacidade de fusão e desvolatilização, característica auto limpante, diversas configurações de rosca e barril, melhor controle das variáveis operacionais e maior área de transferência de calor. Por outro lado, enquanto tal complexidade oferece vantagens, há o aspecto negativo de sua complexidade tornar os modelos teóricos que lhe englobam mais difíceis o que leva a um ritmo mais lento de conhecimento gerado por pesquisas relacionadas existindo até hoje diversas lacunas a serem preenchidas [35].

2.4.2 Extrusora dupla rosca

Extrusoras dupla rosca apresentam grande flexibilidade na preparação de compostos poliméricos devido a sua configuração modular, na qual as roscas e, em alguns casos o barril, podem ser prontamente modificados para melhorar o desempenho da mistura no estado fundido [35]. Elas são geralmente classificadas quanto ao posicionamento entre as suas roscas e quanto ao sentido de rotação das roscas [36].

Quanto ao posicionamento das roscas (Fig. 2.13), tem-se extrusoras:

- Interpenetrantes - Os filetes de uma rosca se encaixam nos canais da outra rosca.
- Tangenciais - Os filetes de uma rosca tangenciam os filetes da outra rosca.
- Não interpenetrantes - Existe uma distância entre os filetes das duas roscas.

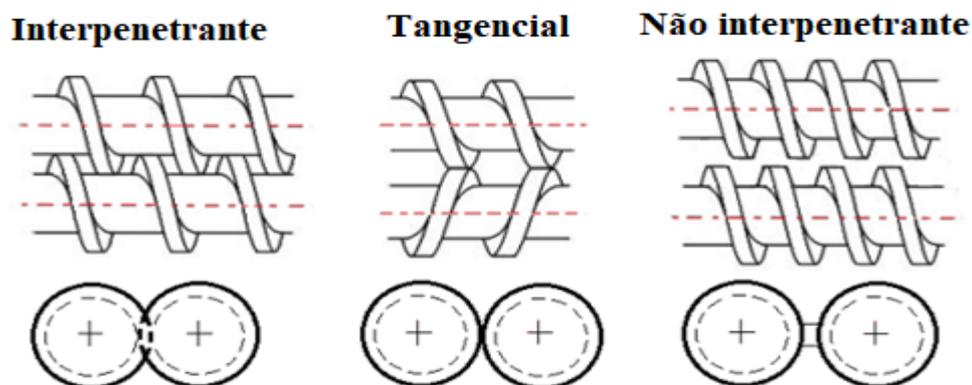


Figura 2.13 - Classificação das extrusoras dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas. Adaptado de [36]

Extrusoras dupla rosca interpenetrantes são mais utilizadas por sua melhor capacidade de mistura uma vez que o polímero fica mais tempo nos canais das roscas e, caso as roscas sejam conjugadas, por sua característica auto limpante em que o movimento de uma rosca nos canais de sua adjacente promove tal limpeza. Já as extrusoras não interpenetrantes são as que mais se aproximam das propriedades de extrusoras monorosca possuindo diversas vantagens e desvantagens deste tipo.

Quanto ao sentido de rotação das roscas (Fig. 2.14), tem-se extrusoras:

- Co-rotacionais - As duas roscas giram no mesmo sentido.
- Contra-rotacionais - As duas roscas giram em sentido contrário.

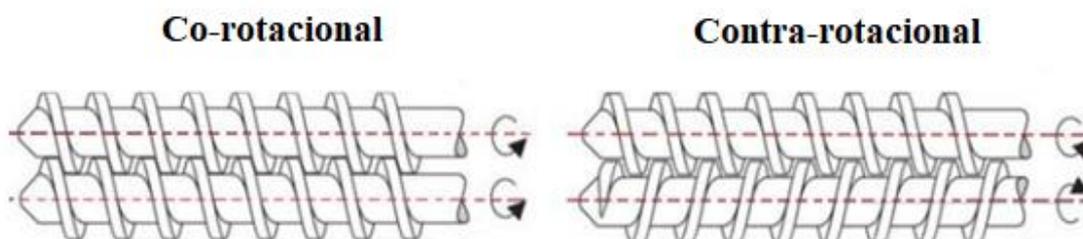


Figura 2.14 - Classificação das extrusoras dupla rosca com relação ao sentido de rotação das roscas. Adaptado de [36]

As extrusoras do tipo co-rotacional possuem maior ação de mistura com alternância de fluxo e, por consequência, possuem um tempo de residência

maior. Além disso, apresentam menores níveis de produtividade quando comparadas com as extrusoras do tipo contra rotacional [37], pois neste outro tipo o material é conduzido para a junção (mantendo-se acima ou abaixo) resultando em uma baixa ação de mistura, porém uma maior produtividade já que apresenta um elevado bombeamento. Extrusoras co-rotacionais apresentam taxas de cisalhamento maiores pois mais material é exposta as paredes aquecidas do barril em função do polímero fundido contornar todo o canal [33].

Vale ressaltar que é o par formado por estas duas características, posicionamento relativo e sentido de rotação das roscas, que determina a forma como as roscas trabalham e estabelece as aplicações da extrusora.

2.4.3 Elementos de rosca

Elementos de rosca são classificados como: elementos de condução ou de transporte (*Conducting element* - CE ou EC) e elementos de malaxagem ou de mistura (*Kneading block element* - KB ou EM). Os elementos de condução são formados por filetes angulados pelo qual o polímero flui, já os elementos de malaxagem são formados por discos unidos na direção perpendicular ao eixo de rotação da rosca.

Elementos de condução são encontrados com diferentes passos ou ângulos de hélice (Fig. 2.15). O passo de uma rosca é definido como a distância entre dois filetes (hélices) consecutivos, já o ângulo da hélice (θ) é definido como o ângulo que a hélice faz com o eixo perpendicular ao diâmetro [38].

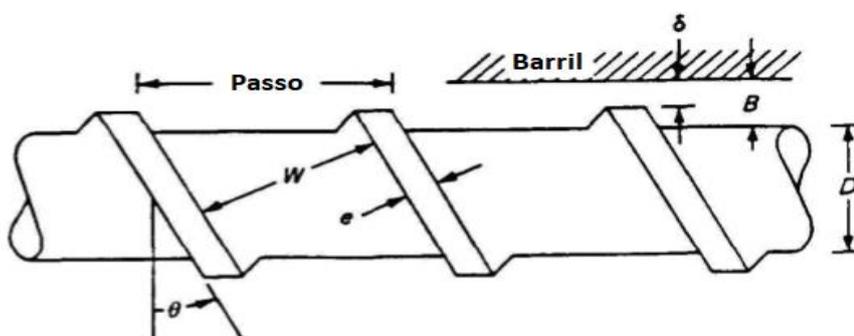


Figura 2.15 - Elemento de condução e suas variáveis de geometria: W - largura do canal da rosca, D - diâmetro da rosca, e - espessura do filete da rosca, B - folga da rosca com o fundo do filete, δ - folga da rosca com o topo do filete. Adaptado de [33]

Os elementos de condução possuem baixa capacidade de cisalhamento, mas alta capacidade de transporte. Esta última característica está diretamente relacionada ao tamanho do passo do elemento, em que, elementos com um passo largo possuem um transporte mais rápido o que implica em um baixo grau de enchimento. Em contrapartida, elementos de condução com um passo pequeno possuem um transporte mais lento e, por consequência, um maior enchimento [38]. Já os elementos de malaxagem possuem elevada capacidade de mistura em função do alto grau de cisalhamento, porém, baixa capacidade de transporte. Para este tipo de elemento de rosca, duas características afetam sua efetividade de mistura e transporte: o ângulo formado entre os discos unidos que constituem o elemento e a largura destes discos. As Tabelas 2.2-2.4 mostram, resumidamente, a influência das principais características dos elementos descritos em função de sua geometria.

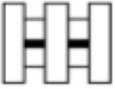
Tabela 2.2 - Ação dos elementos de condução [38]

Elemento	Descrição	Cisalhamento	Transporte	Grau de Enchimento
	Passo de rosca largo	Baixo	Rápido	Baixo
	Passo de rosca estreito	Baixo	Lento	Elevado

Tabela 2.3 - Influência da largura dos discos dos elementos de malaxagem [38]

Elemento	Descrição	Cisalhamento	Transporte
	Discos largos	Alto	Baixo
	Discos médios	Médio	Médio
	Discos estreitos	Baixo	Alto

Tabela 2.4 - Influência dos ângulos formados entre os discos em um elemento de malaxagem, considerando-se apenas ângulos de 45° e 90° [38]

Elemento	Ângulo entre os discos	Mistura	Cisalhamento	Transporte
	90° (neutro)	Alta	Alto	Baixo
	45° (passo direto)	Média	Médio	Médio
	Fluxo reverso (45°)	Média	Médio	Contrafluxo

Kohlgrüber [39] destacou que elementos de malaxagem com ângulos de 45° entre seus discos possuem uma capacidade de mistura média tanto dispersiva como distributiva, existindo inclusive uma certa capacidade de transporte (pequena quando comparada aos elementos de condução), em contrapartida, elementos de malaxagem com ângulos de 90° entre seus discos possuem uma maior capacidade de mistura (considerada alta) e uma capacidade de transporte nula. Porém, pouco é mencionado do quão maior é o nível de mistura imposto por um elemento de 90° em relação a um elemento de 45° com mesma largura de filetes, lacuna que este trabalho buscou preencher.

Os elementos de rosca ainda podem ser classificados como de passo direito ou normal (*Right-Handed*, RH) ou de passo esquerdo ou reverso (*Left-Handed*, LH), como mostrado na Fig. 2.16.

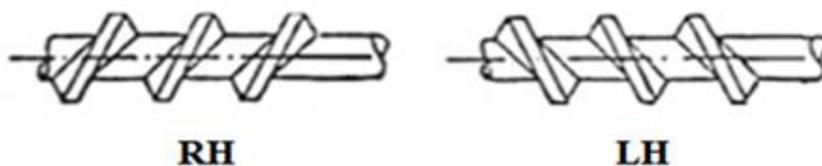


Figura 2.16 - Elementos de rosca de passo direito (RH) e passo esquerdo (LH). Adaptado de [36]

Os elementos de passo esquerdo forçam o material a ser conduzido no sentido contrário à matriz e, por isso, desempenham um papel muito importante

no perfil de rosca de uma extrusora dupla rosca, já que geram um fluxo de contrapressão ao transportarem o material em sentido inverso. Com isso, o material fluindo no sentido da matriz de extrusão tem que superar a resistência imposta pelo elemento de passo reverso. Esse balanço de forças faz com que tanto a pressão local quanto o grau de preenchimento aumentem, dando origem a uma região chamada de barreira do fundido. Estes elementos fazem com que o tempo de residência seja aumentado, além de aumentarem a capacidade de mistura quando posicionados após elementos de malaxagem [38].

2.4.4 Mistura dispersiva e distributiva na extrusão

Mistura é uma característica essencial de qualquer processamento de polímeros, mas é particularmente significativa em operações de composição na extrusão, quando há adição de algum aditivo ou reforço ao sistema em processamento. A ação de mistura em extrusoras dupla rosca ocorre predominantemente através de fluxos de cisalhamento em elementos de malaxagem (EM) (mais detalhados no item 2.4.3) ou elementos de transporte modificados quando se busca uma melhora na mistura distributiva.

O processo de mistura envolve o rearranjo espacial dos componentes da formulação, levando à uniformidade pela imposição de um certo histórico de deformação por cisalhamento (mistura distributiva), bem como a diminuição progressiva do tamanho dos aglomerados iniciais, ou gotas de uma fase líquida em suspensão, pelo exercício de tensões hidrodinâmicas durante um determinado período (mistura dispersiva) [40], ambos os tipos de mistura estão ilustrados na Fig. 2.17. A descrição completa da eficiência de mistura em um determinado sistema requer a identificação do tamanho, forma, orientação e localização espacial de cada partícula ou gota do componente minoritário em concentração ao longo do equipamento de processamento [41]. Isso deve ser obtido por modelagem numérica ou experimentalmente, o que não é simples, tornando a avaliação prática da mistura durante o processamento um tópico complexo.

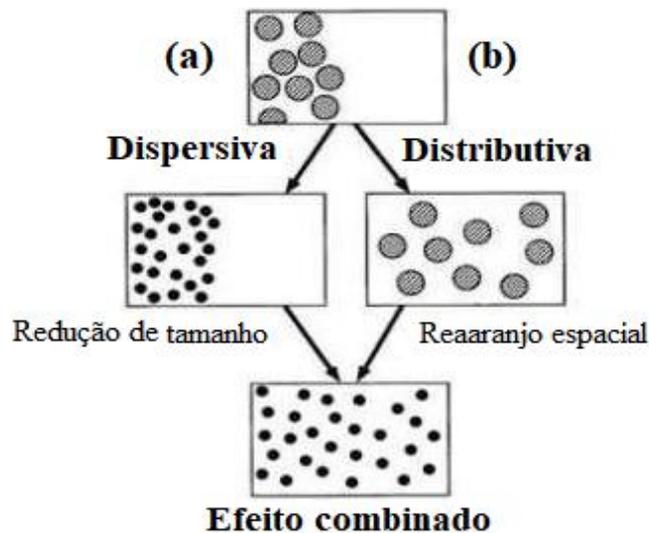


Figura 2.17 - Esquema ilustrativo de uma mistura: (a) dispersiva e (b) distributiva

Mistura em extrusoras dupla rosca tem sido o foco de inúmeros estudos experimentais e de modelagem, que geralmente visam caracterizar os aspectos distributivos ou dispersivos do processo. Alguns autores propuseram o uso de índices de mistura para caracterizar diretamente a extensão da mistura distributiva ou dispersiva, pois isso facilitaria comparações diretas entre diferentes condições de operação, perfis de rosca e propriedades do material.

A quantificação do nível de mistura dispersiva é, normalmente, mais fácil de ser feita uma vez que é mais fácil obter resultados relacionados a variação do tamanho de partículas do que de sua distribuição espacial. Índices de mistura dispersiva geralmente se baseiam em características específicas do campo de fluxo, tais como distribuição de tensão de cisalhamento [42] e razão de área cumulativa [43]. Nesta linha, Manas-Zloczower et al. [40] propôs um índice de mistura dispersiva (λ_{MZ}) baseado na razão entre o tensor de deformação e a soma dos tensores de deformação e vorticidade. O índice varia entre 0, que indica rotação pura, e 1, que indica alongamento puro. No entanto, esse índice assim como outros encontrados na literatura requerem uma longa caracterização experimental ou cálculos computacionais exigentes. Outros pesquisadores optam por índices baseados na coleta de imagens, tais como tamanho médio de partícula/gotícula em relação ao tamanho inicial e diâmetro médio numérico [44],

porém, há uma certa dificuldade em se padronizar tais resultados o que acaba restringindo o uso de tais características como índices de mistura.

Para mistura distributiva, a maioria dos índices se baseia em fatores estatísticos, Fard et al. [45] propuseram um método de mapeamento baseado no rastreamento de partículas nos campos de velocidade, enquanto Zhang et al. [46] usaram dinâmica computacional de fluidos para simular a distribuição de partículas em várias montagens de perfil de rosca. Já outros autores se baseiam em parâmetros entrópicos, Wang et al. [47] calcularam a evolução das entropias relativas de Renyi do componente de menor concentração ao longo da extrusora como um indicativo deste tipo de mistura e Alemaskin et al. [48] sugeriram medidas de entropia de Shannon como uma medida de mistura distributiva.

Tendo em vista os indicadores de mistura apresentados, a caracterização da mistura é uma tarefa muito complexa e, normalmente, é adaptada a aplicações específicas. Índices de mistura apropriados devem ser selecionados de acordo com o problema em questão. Neste trabalho, foi proposto um índice para cada tipo de mistura que podem ser usados em distintos tipos de misturas poliméricas. Tais índices serão apresentados na próxima seção.

2.4.5 Distribuição de tempo de residência - DTR

A duração de tempo que um polímero permanece dentro de uma extrusora é dito tempo de residência. O tempo médio de residência do polímero através da extrusora é igual ao volume total do canal dividido pela taxa de saída volumétrica (considerando-se o canal totalmente preenchido). O conceito de distribuição do tempo de residência (DTR ou RTD - *Residence time distribution* em inglês) foi introduzido em 1953 por Danckwerts como um meio para descrever a mistura de líquidos não ideais em reatores químicos [49]. Desde então, curvas DTR têm sido amplamente utilizadas para examinar a hidrodinâmica e o comportamento de mistura em muitos processos. Normalmente, velocidade uniforme ao longo do canal e uma boa mistura em toda a área da seção transversal do canal levam a uma DTR mais estreita.

Esta técnica, que em sistemas poliméricos visa descrever a dinâmica de mistura dos componentes, ou seja, o movimento das partículas dentro do

sistema ao longo de um eixo principal, é realizada, por exemplo, pela introdução de um material rastreável (aqui referido como 'traçador') em uma posição conhecida e, em seguida, acompanhando sua concentração à medida que sai do sistema [50]. Curvas DTR representam a concentração do traçador (normalizada pela área sob a curva) versus o tempo, $E(t)$, conforme Eq. 2.27.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (2.27)$$

Uma vez que as diferenças na distribuição e dispersão de uma segunda fase polimérica suspensa no fluxo principal afetam o comportamento óptico da massa fundida em fluxo, a medida de curvas DTR usando detecção óptica pode ser usada para estimar o desempenho da mistura durante a extrusão. As curvas DTR podem ser obtidas medindo-se a turbidez e a birrefringência de fluxo de fusão de forma síncrona. A utilização de ambas as propriedades ópticas é particularmente interessante em comparação com outras medidas mais convencionais, pois são uma função do número, tamanho (diâmetro equivalente) e forma das partículas espalhadoras de luz, o que não é o caso de curvas DTR tradicionais obtidas a partir da distribuição de concentração de um traçador.

O tempo de residência médio (t_n) em uma curva DTR é um importante parâmetro que pode ser usado para se avaliar a mistura, sendo calculado de acordo com a Eq. 2.28 [51].

$$t_n = \frac{\int_0^{\infty} ct dt}{\int_0^{\infty} c dt} = \frac{\sum_0^{\infty} ct \Delta t}{\sum_0^{\infty} c \Delta t} = \frac{\sum_{t_i}^{t_f} I_{Ni} * t_i * (t_i - t_{i-1})}{\sum_{t_i}^{t_f} I_{Ni} * (t_i - t_{i-1})} \quad (2.28)$$

onde c é a concentração do traçador/pulso no tempo t , que é tomado aqui como I_N , a resposta de intensidade de luz transmitida normalizada, calculada pela Eq. 2.12; t_i é o tempo mínimo de residência, ou seja, o tempo necessário para que as primeiras partículas da fase suspensa sejam detectadas; t_f é o tempo máximo de residência, ou seja, o tempo decorrido até que a fase suspensa não seja mais

detectada e Δt é o intervalo de tempo determinado pela frequência de coleta de dados, geralmente em 5 Hz ou 0,2 s.

A área total (A) sob uma curva DTR é uma medida direta e quantitativa do conteúdo de marcador e pode ser calculada a partir da Eq. 2.29.

$$A = \int_0^{\infty} c dt = \sum_{t_i}^{t_f} c_i * \Delta t = \sum_{t_i}^{t_f} V_{Ni} * (t_i - t_{i-1}) \quad (2.29)$$

A concentração c pode ser medida opticamente seguindo a turbidez de fluxo (que é a redução da intensidade da luz transmitida), que depende do número e tamanho das partículas espalhadas. Quanto mais a segunda fase estiver dispersa na matriz, maior será o número e menores serão as partículas, aumentando a turbidez. Por ser uma função direta do tamanho das partículas, o parâmetro A pode ser usado para estimar a extensão da mistura dispersiva (seu valor aumenta com a intensidade da mistura).

Por outro lado, a variância (σ^2) da curva DTR, dada pela Eq. 2.30, se correlaciona com o caráter espacial de mistura do processo [52], sendo normalmente considerada um bom índice de mistura distributiva [53,54], pois seu valor quantifica a largura das curvas DTR, i.e., quantifica a dispersão da concentração em função do tempo. Teixeira et al. [55] avaliaram o desempenho de alguns índices de mistura relacionados a curvas DTR e concluíram que a variância apresenta baixa variabilidade estatística e parece ser a mais adequada para tal uso.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_n)^2 E(t) dt = \sum_0^{\infty} (t - t_n)^2 E(t) \Delta t \quad (2.30)$$

Para melhor analisar curvas DTR experimentais obtidas a partir de medições ao longo da extrusão, curvas teóricas de função pulso [56] são muito interessantes por proporcionarem ajustes teóricos bem precisos as curvas DTR. As funções pulso são descritas de acordo com a Eq. 2.31.

$$I = I_0 + K \left[1 - e^{-\left(\frac{t-t_i}{R_1}\right)} \right]^p \cdot e^{-\left(\frac{t-t_i}{R_2}\right)} \quad (2.31)$$

onde I_0 é a intensidade inicial do sinal óptico ou valor da linha de base (aqui definido como zero), K é uma constante de área, t_i é o tempo mínimo de residência, R_1 e R_2 são as taxas de tempo de subida e descida, respectivamente, e p é um expoente de potência. A Fig. 2.18 exemplifica graficamente cada um dos parâmetros da função pulso.

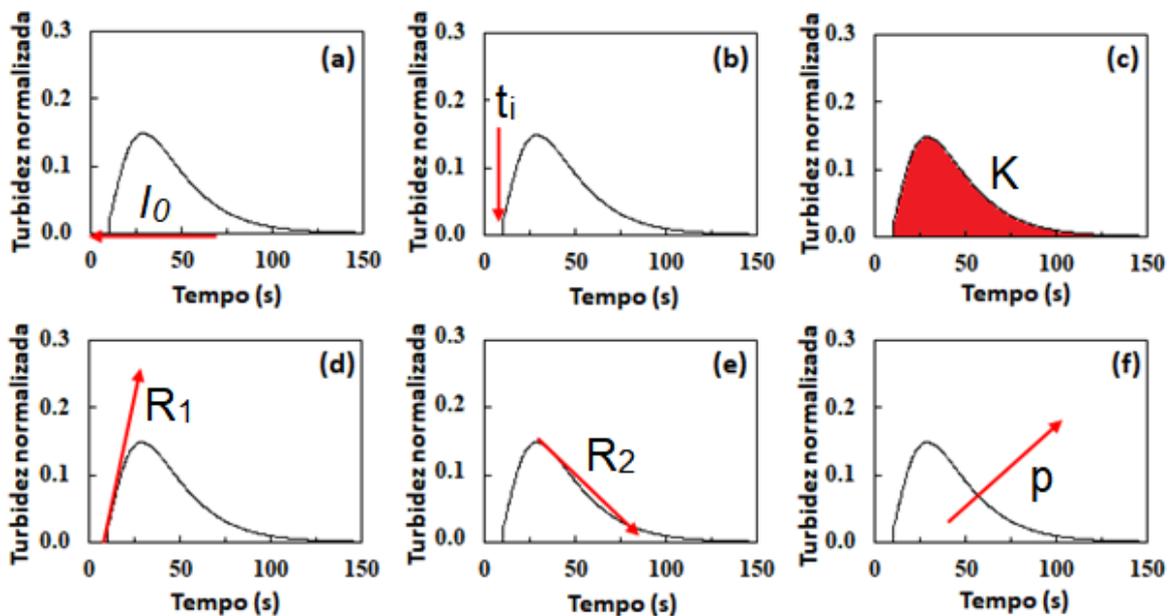


Figura 2.18 - Representação gráfica da atuação de cada parâmetro da função pulso: (a) I_0 , (b) t_i , (c) K , (d) R_1 , (e) R_2 e (f) p

R_1 refere-se à primeira parte da curva DTR, antes do máximo, representando, portanto, sua taxa de tempo de subida. Quanto maior R_1 , menor essa taxa. R_2 está associado à região da curva DTR além do máximo, quantificando assim sua taxa de tempo de queda. Novamente, quanto maior seu valor, menor a taxa da curva DTR retornando a sua linha de base. O parâmetro p desloca o pico da curva DTR para baixo e para frente, espalhando assim a curva e reduzindo sua área. Isto significa uma redução no número de partículas e um aumento no espalhamento axial da fase dispersa. Mudanças em p são

muito mais perceptivas do que mudanças em R_1 e R_2 , sendo R_1 a menos sensível das taxas, pois é obtida a partir do ajuste de uma pequena porção da curva. A constante K é relacionada à área sob a curva (A) e é muito sensível tanto a mudanças na intensidade da DTR, quanto a mudanças em R_1 , R_2 e p , ou seja, com mudanças no número e dispersão das partículas.

Considerando-se a facilidade em se obter curvas DTR com o sistema de detecção óptica desenvolvido e, tendo o embasamento literário da efetividade dos parâmetros citados como bons indicadores dos níveis de mistura, neste trabalho, adotou-se o fator de área (K) como índice de mistura dispersiva e a variância, previamente mostrada, como índice de mistura distributiva.

2.4.6 Análise da morfologia de misturas poliméricas durante a extrusão

A definição da morfologia durante a mistura no estado fundido de polímeros imiscíveis envolve a formação de gotas líquidas que se alongam linearmente, cominuem em gotas menores e também coalescem. O equilíbrio destes processos determina o tamanho final das partículas e a eficácia da mistura dispersiva. Na Fig. 2.18 são mostrados alguns tipos básicos de estruturas mais comumente encontrados em misturas poliméricas.

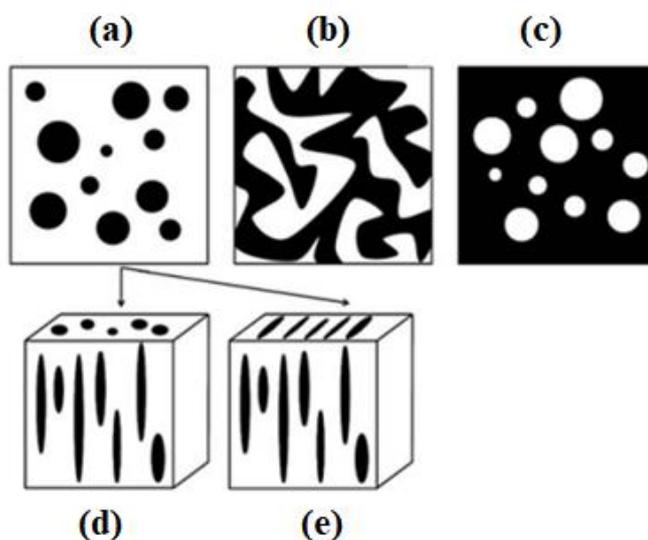


Figura 2.19 – Principais morfologias de fase dispersa em misturas poliméricas: (a) fase dispersa de A em B, (b) co-contínua, (c) fase dispersa de B em A, (d) elipsoides e fibrilas (e) lamelas. Adaptado de [57]

Em geral, a grande maioria das misturas poliméricas possui uma morfologia dispersa ou co-contínua, como mostrado esquematicamente na Fig. 2.19. Se a quantidade do componente A é baixa, ele forma partículas dispersas rodeadas por uma matriz do componente B (Fig. 2.19a). Aumentando a quantidade da fase A, tem-se que o tamanho dos domínios dispersos cresce e as primeiras estruturas co-contínuas (Fig. 2.19b) aparecem. Com o aumento na concentração de A, as estruturas da fase B dissolvem e finalmente as fases se invertem, com A formando a matriz da mistura e B, a fase dispersa (Fig. 2.19c). A fim de se minimizar a energia livre superficial do sistema, as partículas dispersas tendem a alcançar uma forma esférica. No entanto, muitas formas anisotrópicas, como elipsóides e fibrilas, podem ser observadas em blendas em situações em que a morfologia é solidificada durante o processo de fusão (Fig. 2.19d e Fig. 2.19e). Assim, as partículas deformadas por cisalhamento e/ou tensões de alongamento aplicados ao longo da mistura são solidificadas antes que recuperarem a forma esférica energeticamente favorável [57].

Taylor [58] mostrou que a deformação de uma gota ao longo de um processamento polimérico é controlada pela competição entre a tensão de escoamento e a tensão interfacial, igual à pressão de Laplace. Para uma gota esférica, a pressão de Laplace é igual a $2\sigma/R$, onde σ é a tensão interfacial e R é o raio da gota. Portanto, a deformação da gota pode ser expressa em função de um número adimensional Ca , denominado número capilar (Eq. 2.32).

$$Ca = \frac{\text{tensão cisalhante}}{\text{tensão interfacial}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\Gamma/d_g} \quad (2.32)$$

onde η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$, a taxa de cisalhamento, Γ , a energia interfacial e d_g , o diâmetro da gota.

Da Eq. 2.32 fica explicitado o balanço existente entre cisalhamento, que tende a deformar a gota e, tensão interfacial, que tende a manter a partícula esférica. A forma de gota mais estável é a forma de uma esfera, onde essas tensões são equilibradas e minimizam a relação superfície-volume. Segundo Taylor, a condição para a quebra da gota ocorre quando o número capilar supera

um valor crítico, ou seja, $Ca > Ca_{crit}$. Acima do número capilar crítico (Ca_{crit}), a tensão de escoamento ultrapassa as tensões interfaciais da gota resultando na extensão da gota e sua quebra em gotículas menores. Abaixo de Ca_{crit} , a gota só se deformará sob fluxo.

Outro parâmetro reológico importante e que está relacionado com o número capilar crítico (Ca_{crit}) é a razão de viscosidades (η_r), dada pela Eq. 2.33, sendo η_d , a viscosidade da fase dispersa (gota) e η_m , viscosidade do meio (matriz).

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.33)$$

Delaby et al. [59] estudaram a influência da razão de viscosidades na deformação de gotas de segunda fase durante um fluxo elongacional de blendas poliméricas imiscíveis. Segundo os resultados obtidos, à medida que se aumenta a razão de viscosidades, diminui-se a deformação das gotas de segunda fase. Este comportamento foi confirmado tanto experimentalmente via reometria como numericamente por simulação de elementos finitos.

Grace [60] mostrou experimentalmente que emulsões newtonianas-newtonianas submetidas a fluxos com fortes componentes elongacionais resultam em morfologias mais finas e com quebra de gotas em uma faixa mais ampla de razões de viscosidade quando comparadas a fluxos de cisalhamento. De fato, quando fluxos de cisalhamento puros são aplicados, Grace mostrou que acima de uma razão de viscosidade de aproximadamente quatro é efetivamente impossível continuar o processo de quebra de gotas. Efeitos semelhantes também foram observados para misturas não-newtonianas [61–63].

O resumo dos resultados experimentais de Grace é mostrado na Fig. 2.20, com relação a Ca_{crit} vs. η_r para fluxos de cisalhamento puro e extensional puro. Independentemente do tipo de fluxo, o Ca_{crit} mínimo para quebra de gotas é encontrado em torno de uma razão de viscosidade de 1. No entanto, os fluxos de cisalhamento foram completamente ineficazes para razões de viscosidade acima de quatro, enquanto os fluxos extensionais foram eficazes em toda a faixa de razões de viscosidade testadas.

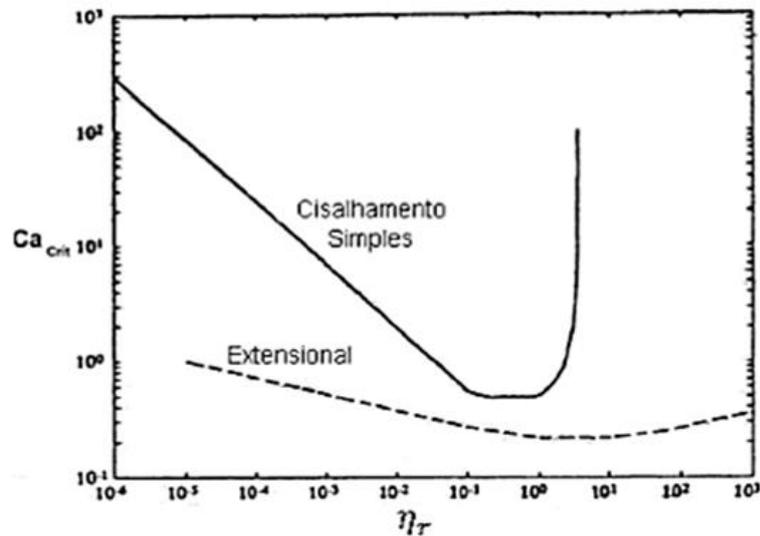


Figura 2.20 - Comportamento do número capilar crítico em função da razão de viscosidades para fluidos Newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante e extensional. Adaptado de [60]

Debruijn [64] propôs a Eq. 2.34, baseada em resultados experimentais, para Ca_{crit} em função da razão de viscosidades para fluxos cisalhantes.

$$\log Ca_{crit} = -0,506 - 0,0995 \log \eta_r + 0,124 (\log \eta_r)^2 - \frac{0,115}{\log \eta_r - \log 4,08} \quad (2.34)$$

Posteriormente, Peters et al. [65] propôs a Eq. 2.35 para fluxos elongacionais.

$$\log Ca_{crit} = 0,0331 (\log \eta_r - 0,5)^2 - 0,699 \quad (2.35)$$

As Eq. 2.34 e Eq. 2.35 são frequentemente usadas em discussões de dados experimentais. Deve-se mencionar que a Eq. 2.34 é plausível apenas para valores de $\eta_r < 4$. Já a Eq. 2.35 não é aplicável para η_r ligeiramente acima do valor unitário.

Porém, vale destacar que não só a razão de viscosidades é importante em se tratando de mistura como também os valores absolutos que compõem esta razão, i.e., os valores individuais de viscosidade de ambos os polímeros

componentes da mistura. Fang et al. [66] investigaram o comportamento de fluxo de blendas poliméricas miscíveis (PMMA/PMMAEA e SAN/SMA) e imiscível (PS/SMA) em uma extrusora dupla rosca co-rotacional usando um dispositivo de monitoramento *on-line* de fluorescência. Observou-se que os polímeros com maiores viscosidades apresentaram maior tempo de residência ao longo do barril e, conseqüentemente, apresentaram uma melhor mistura axial. Também foi observada uma diferença de comportamento para a DTR de misturas miscíveis e imiscíveis. Para os sistemas miscíveis, o tempo médio de residência do marcador e a intensidade do pico de fluorescência mostraram uma variação linear com as composições dos componentes da mistura. No entanto, para o sistema imiscível, o tempo médio de residência foi mais próximo do SMA. Isso foi atribuído à localização preferencial do traçador na fase de SMA.

Potente et al. [67] estudaram a evolução morfológica de uma blenda PP/PA6 em uma extrusora dupla rosca e observaram um aumento do tamanho da fase dispersa de PA6 nas regiões de condução, evidenciando um efeito de coalescência. Também foi constatado um aumento do diâmetro médio da fase dispersa com o aumento da concentração de PA6 para condições de operação que promovessem um aumento das colisões entre partículas, tais como maiores velocidades de rotação das roscas e maiores taxas de alimentação. A faixa de razão de viscosidade utilizada no estudo foi ampla, de 2 a 14, porém já acima da unidade, o que pode ter contribuído no crescimento das partículas da fase dispersa.

Além dos aspectos já mencionados, Lee e Han [68] mostraram que a temperatura de processamento e a razão mássica (formulação) entre os polímeros também afeta diretamente a morfologia e o nível de mistura na blenda. Para tal, eles utilizaram blendas poliméricas cujos polímeros constituintes possuíam diferentes temperaturas de fusão e de amolecimento e razões de viscosidade, com o objetivo de investigar a evolução morfológica das blendas ao longo de uma extrusora dupla rosca. As blendas utilizadas foram de: i) PS/PMMA, ii) PS/PC, iii) PS/PEAD, e iv) PS/PP. A escolha das blendas foi baseada na diferença na temperatura de fusão (T_m) de um polímero semicristalino e a temperatura de amolecimento de um polímero amorfo, sendo

a segunda definida como aproximadamente 55 °C acima da T_g do polímero amorfo. Um diagrama esquemático mostrando o comportamento observado pelos autores em função do aumento da relação mássica e da temperatura está apresentado na Fig. 2.21.

As viscosidades dos cinco polímeros escolhidos (PS, PMMA, PC, PEAD e PP) foram medidas numa vasta gama de temperaturas em taxas de cisalhamento variando de 0,001 a 1000 s⁻¹. Verificou-se que a morfologia inicial da blenda depende da diferença entre T_g ou T_m dos polímeros constituintes e de suas viscosidades. Foi observado a formação de uma morfologia co-contínua para baixos valores de L/D da extrusora e que, para valores maiores de L/D da extrusora, esta morfologia se transformou numa morfologia dispersa. Verificou-se também que a razão de mistura determinou o estado de dispersão para composições assimétricas e a razão de viscosidade determinou o estado de dispersão para composições simétricas de mistura.

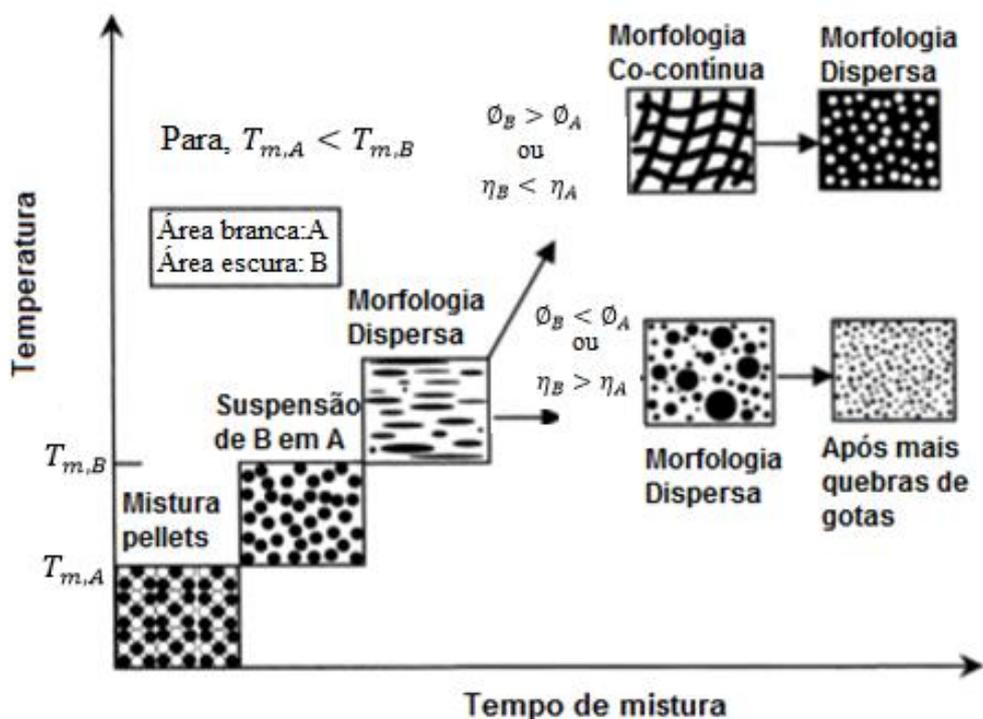


Figura 2.21 - Diagrama esquemático da evolução de morfologia em blendas de dois polímeros imiscíveis, A e B, ao longo do eixo axial de uma extrusão dupla rosca onde é assumido que $T_{m,A} < T_{m,B}$. Adaptado de [68]

Levitt e Macosko [69] mostraram que, como polímeros são viscoelásticos, a elasticidade do fundido também afeta a mistura e, conseqüentemente, o desenvolvimento morfológico de uma blenda. Os autores fizeram uso de um aparato de visualização para observar o comportamento das gotas de segunda fase em função da diferença de tensões normais dos constituintes da blenda. Mesmo com razões de viscosidades elevadas, foi possível obter deformação das gotas de segunda fase. À medida que a elasticidade da matriz aumentava, as gotas de segunda fase eram mais alongadas na direção de fluxo.

Pode-se, portanto, inferir que os níveis de mistura assim como a morfologia final de uma mistura polimérica são resultados de relações complexas tanto de parâmetros internos como externos. Além da estrutura química e das propriedades reológicas dos componentes puros e da composição da mistura como parâmetros internos, o tipo de fluxo aplicado e o perfil de temperatura como fatores externos influenciam o desenvolvimento da morfologia. Deste modo, para melhor efetividade do uso dos índices de mistura propostos, optou-se por manter-se constante vários parâmetros de processo.

2.4.7 Monitoramento em tempo real de misturas durante a extrusão

O monitoramento em tempo real consiste em acompanhar alguma variável de processo sem a necessidade da coleta de amostras para análise, medindo-a na linha de processamento. Alig et al. [70] dividiram as principais técnicas de caracterização em tempo real empregadas no processamento de polímeros de acordo com seu princípio de funcionamento, sendo estas divididas em técnicas espectroscópicas [71,72], microscópicas [73,74], por atenuação de ultrassom [75], via relaxação dielétrica [76] e por espalhamento de luz [77]. E, como a maioria destas técnicas não são absolutas, fez-se necessário uma etapa de calibração para a correspondência entre a medida feita em tempo real e a propriedade de interesse.

Especificamente para o caso do processo de extrusão, técnicas em tempo real são divididas em técnicas *in-line* e *on-line* [78], sendo que ambas as formas têm como proposta permitir um maior controle da extrusão, realizando análises rápidas da qualidade do extrudado e já avaliando se estão dentro das

características esperadas. Um esquema ilustrativo de acessórios para a realização de medidas em tempo real *in-line* e *on-line* é apresentado na Fig. 2.22.

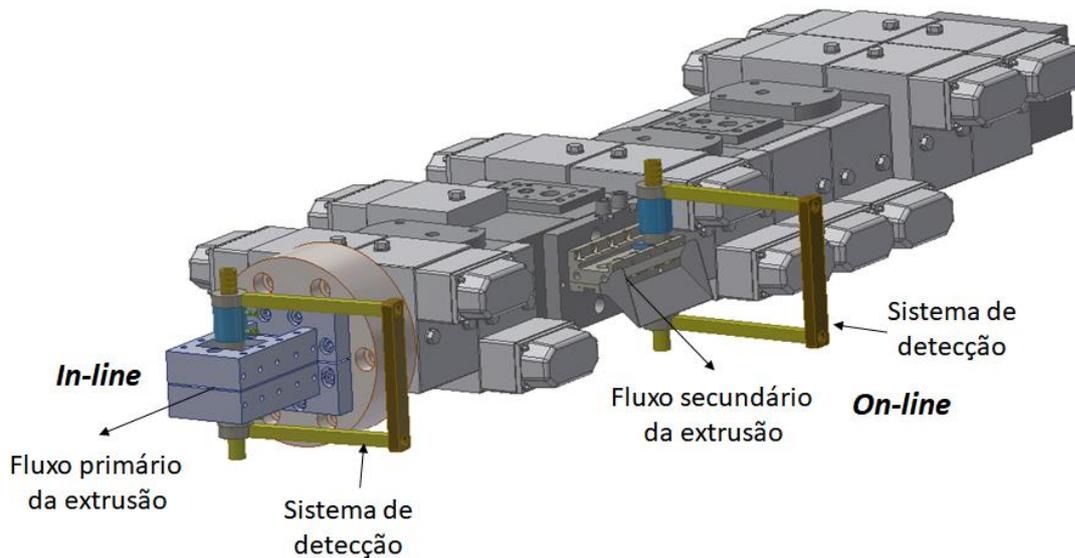


Figura 2.22 - Sistemas de monitoramento em tempo real na extrusão: *In-line* e *On-line*

Para o monitoramento *in-line*, o sistema de detecção é acoplado no fluxo principal da extrusora sem a necessidade de criação de fluxo paralelo [78]. E, a coleta de dados com relação as propriedades ópticas se torna um bom mecanismo de avaliação do sistema polimérico extrudado, uma vez que, além de proporcionar dados relevantes da morfologia da blenda polimérica, não afeta destrutivamente a amostra. Propriedades ópticas tais como turbidez e birrefringência são usualmente avaliadas em caracterizações *in-line* [9], porém, segundo Alig et al. [70], sensores *in-line* podem interferir no fluxo principal além de poderem ser influenciados por fatores tais como temperatura ou pressão, sendo necessário um maior cuidado com o sistema de detecção neste tipo de monitoramento.

Em contrapartida, o monitoramento *on-line* consiste em promover um desvio do fluxo principal de extrusão para um canal adjacente ao barril da extrusora de tal modo que uma pequena parcela do material em fluxo é deslocada, geralmente usando-se bombas de engrenagem e, nesse canal se instala o sistema de detecção [78].

Comparando com o monitoramento *in-line*, o desvio de fluxo gera um tempo de atraso e perturbação do processo pela remoção do fundido (alguns dispositivos retornam o fundido para o fluxo principal, de modo que a vazão total através do processo não é afetada). Em contrapartida, o sistema de medição *on-line* pode permitir o condicionamento da amostra o que fornece consistência ao ambiente de medição e pode possibilitar a realização de testes semelhantes as medições de laboratório com uma boa variedade de condições. Além de que, o monitoramento *on-line* possui grande flexibilidade quanto ao posicionamento ao longo do barril a ser executado o desvio de fluxo e, conseqüentemente, as medições, enquanto, o monitoramento *in-line* está condicionado a se medir na saída da extrusora, onde todas as etapas de mistura e cisalhamento já foram feitas, limitando a coleta de dados apenas sobre o resultado final.

2.5 Cristalização induzida por fluxo - FIC

As propriedades de um polímero semicristalino dependem fortemente de sua morfologia cristalina, incluindo fração cristalina, tamanho, forma, orientação e grau de perfeição dos cristais. Estas características morfológicas são controladas pelos parâmetros de processo, com destaque para a temperatura, a taxa de resfriamento, a taxa de deformação (ou nível de fluxo) e a pressão [79].

À exceção de alguns tipos de processamentos específicos, é raro se realizar processos de transformação de polímeros trabalhando em temperatura constante, sendo comum a etapa de resfriamento a partir do fundido durante a qual o polímero solidifica (e, para resinas semicristalinas, esta é a etapa durante a qual ocorre a maior parte da cristalização). Portanto, mesmo que a temperatura seja o parâmetro mais importante, o papel principal na determinação da cinética de cristalização é desempenhado pela taxa de resfriamento. E, imediatamente após temperatura e taxa de resfriamento, o parâmetro que mais influencia a cinética de cristalização é o nível de fluxo.

Polímeros cuja cristalização foi induzida por fluxo (*Flow induced crystalization*, FIC) apresentam várias diferenças em relação aos seus equivalentes cristalizados em estado quiescente. A energia adicional e a orientação do polímero que resulta do fluxo de cisalhamento produzirão, no

polímero solidificado, um número aumentado de núcleos cristalinos e uma microestrutura orientada, além de uma cinética de cristalização acelerada [79]. Já foi reportado na literatura que as taxas de cisalhamento na cavidade de uma peça moldada por injeção variam de 8.000 a 15.000 s⁻¹ [80], mas a duração do alto cisalhamento pode ser tão curta quanto uma fração de segundo durante o enchimento do molde. Em contrapartida, durante processamentos via extrusão de filamentos fundidos, as taxas de cisalhamento são mais baixas e normalmente variam entre 100 e 200 s⁻¹ [81].

Os efeitos do fluxo de cisalhamento na morfologia e cinética de cristalização se desenvolvem dependendo principalmente dos níveis de tensão aplicadas. Sadeghi et al. [82] descreveram a existência de três estruturas cristalinas principais para polímeros semicristalinos sob fluxo:

- Estrutura esferulítica: em baixas tensões.
- Estrutura lamelar nucleada em fileiras (“row nucleation”): quando o polímero é cristalizado sob condições de tensões moderadas a altas.
- Estrutura fibrilar: material altamente estirado onde as lamelas quebram e se alinham na direção da tensão.

Baixos níveis de tensão de cisalhamento não afetam significativamente a cinética de cristalização e a morfologia esferulítica é geralmente formada sob essas condições. Porém, Boutaous et al. [83] constatou, através de um modelo matemático, que tais esferulitos gerados sob baixo cisalhamento possuem certa orientação e nucleiam mais rápido que de forma quiescente além de possuírem uma cinética de cristalização aprimorada. A presença de níveis moderados de tensão de cisalhamento leva a um certo nível de estiramento e orientação da cadeia, promovendo um aumento da densidade de nucleação. Desta forma, as cadeias estiradas agem como núcleos iniciais com a cristalização se desenvolvendo em blocos lamelares perpendiculares as cadeias alongadas. Esta ocorrência é mais fácil em resinas de alta massa molar, do que de baixa, porque as cadeias longas aumentam o grau de emaranhamento, que por sua vez aumenta o tempo de relaxação e, portanto, a chance de as cadeias

estendidas relaxarem antes da cristalização diminui. Como resultado, a cinética de cristalização é drasticamente acelerada por várias ordens de magnitude e estruturas orientadas anisotrópicas são geradas [84]. Sob um forte fluxo de cisalhamento, a morfologia shish-kebab é formada e as cadeias orientadas (shish) servem como núcleos para o crescimento de cristais epitaxial de lamelas dobradas em cadeia (kebabs) [85].

Independentemente da magnitude do fluxo de cisalhamento, estruturas induzidas por cisalhamento de longa duração, que atuam como precursoras de núcleos primários, são criadas. Assim, pode-se dizer que embora o fluxo cisalhante seja frequentemente considerado como fraco em comparação com fluxos elongacionais, ele afeta a cinética geral de cristalização e modifica a morfologia e propriedades finais dos polímeros semicristalinos.

No processamento de polímeros semicristalinos, estudar a FIC é, portanto, de grande importância, sendo objeto de trabalho de muitos pesquisadores. Lamberti [86] descreve as configurações experimentais mais adequadas para tal estudo, sendo estas: o uso de reômetros de cone e placa e placas paralelas [87,88] e, mais recentemente, sistemas de estágio à quente Linkam modificados [89–91]. No entanto, a maioria dos trabalhos publicados ou se limitam a condições isotérmicas, que em termos práticos não é a mais importante já que ao longo da cristalização em processos industriais de solidificação há variações térmicas, ou quando consideram a cristalização não isotermicamente, não consideram a FIC. Além disso, provavelmente devido as dificuldades ao se tentar reproduzir precisamente os efeitos combinados de orientação induzida pelo fluxo e as taxas de resfriamento relativamente altas no processamento real, poucos trabalhos sobre cristalização não isotérmica induzida por cisalhamento foram relatados.

Para se analisar a cinética de cristalização não isotérmica, o modelo de Ozawa [92] é comumente aplicado. Ele estabeleceu a base teórica da cinética termoanalítica sob condições não isotérmicas e desenvolveu um método confiável de análise cinética, conhecido como método de Ozawa.

Ozawa estabeleceu que os processos de nucleação e crescimento no estado sólido são processos termodinâmicos diferentes onde a nucleação é uma

condição necessária para o crescimento dos núcleos. Sob condições isotérmicas, a nucleação aleatória e o processo de crescimento subsequente são descritos pela Eq. 2.36, conhecida por equação de Avrami [93–95].

$$-\ln(1 - \alpha) = \beta t^n \quad (2.36)$$

onde β e n , respectivamente, são a constante de velocidade e o chamado expoente de Avrami. O parâmetro n está relacionado com a lei de velocidade de nucleação, dimensão de crescimento do núcleo e a lei de velocidade de crescimento linear.

No entanto, a extensão do processo cinético para condições não isotérmicas deve ser realizada considerando a dependência da temperatura das constantes de velocidade $\kappa(T)$ e $v(T)$ para nucleação e crescimento, respectivamente, expressas pelas Eq. 2.37 e Eq. 2.38.

$$\kappa(T) = \kappa_0 h_n(T) \quad (2.37)$$

$$v(T) = v_0 h_g(T) \quad (2.38)$$

onde os subscritos n e g indicam os processos de nucleação e crescimento, respectivamente. O termo $h(T)$ é uma função dependente da temperatura geralmente expressa pelo termo exponencial de Arrhenius e o subscrito 0 indica o termo pré-exponencial.

Partindo-se das Eq. 2.36 - 2.38, Ozawa derivou a Eq. 2.39, equação cinética para o processo de nucleação e crescimento sob condições não isotérmicas [92].

$$-\ln(1 - \alpha) = g \kappa_0 v_0^m \int \theta_n(\tau) [\theta_g(t) - \theta_g(\tau)]^m d\tau \quad (2.39)$$

onde α é a fração volumétrica de polímero cristalizado em uma dada temperatura T e, g , m , n e t são um fator geométrico, o expoente de Ozawa que reflete o tamanho do cristal, o índice de Avrami e o tempo de nucleação, respectivamente.

Embora a Eq. 2.39 seja difícil de aplicar diretamente nas curvas

termoanalíticas, a seguinte equação pode ser derivada assumindo uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento β [92], conforme Eq. 2.40.

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{\chi(T)}{\beta^m} \quad (2.40)$$

onde $\chi(T)$ é o termo integral de temperatura obtido assumindo β como uma constante. Deve-se notar que o expoente de Ozawa aparece como um expoente de β . Fazendo-se o logaritmo neperiano da Eq. 2.40, obtemos a Eq. 2.41.

$$\ln [-\ln(1 - \alpha)] = \ln\chi(T) - m \cdot \ln\beta \quad (2.41)$$

É bem aceito na literatura que a equação de Ozawa (Eq. 2.41) pode ser utilizada quando a cristalização ocorre a uma taxa de resfriamento constante não isotérmica [96], o que é o caso deste trabalho, sendo este método, portanto, uma boa alternativa para analisar os resultados obtidos referentes à cinética de cristalização do PA6.

3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros

Neste trabalho, com o intuito de ressaltar o espalhamento de luz oriundo da segunda fase da mistura polimérica, empregou-se polímeros com índices de refração distintos. Além disso, a escolha de polímeros imiscíveis também foi um pré-requisito para a obtenção de sinais de turbidez e birrefringência de forma.

Sendo assim, uma poliamida 6 (PA6), dois poliestirenos (PS) e um polipropileno (PP), com algumas de suas características relevantes apresentadas na Tabela 3.1, foram escolhidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Para mais informações dos polímeros, consultar Anexos A-D.

Tabela 3.1 - Algumas informações dos polímeros selecionados [97]

Material	Grade	Fornecedor	Densidade	MVR	Índice de refração
Poliamida 6 (PA6)	Domamid® 6NC01	DOMO Chemicals	1,00 g/cm ³	165 cm ³ /10 min (5,0 kg, 275 °C)	1,531
Poliestireno (PS)	Styrolution 124 N/L	INEOS Styrolution	1,04 g/cm ³	12 cm ³ /10 min (5,0 kg, 200 °C)	1,592
Poliestireno (PS)	N2560	Innova	1,05 g/cm ³	3.8 cm ³ /10 min (5,0 kg, 200 °C)	1,592
Polipropileno (PP)	H301	Braskem	0,905 g/cm ³	10 cm ³ /10 min (2,16 kg, 230 °C)	1,49

Valores de densidade e índice de refração apresentados para a temperatura de 25 °C. A variação destas propriedades com a temperatura está disposta no Apêndice A.

Para o monitoramento *on-line* na extrusão, realizado em Portugal, foram utilizados a poliamida 6 Donamid® 6NC01 da DOMO Chemicals como segunda fase e o poliestireno Styrolution 124 N/L da INEOS Styrolution como matriz polimérica. Para as medidas no microscópio óptico de luz polarizada, realizadas no Brasil, foram utilizados a mesma poliamida 6 Donamid® 6NC01, o poliestireno N2560 da Innova e o polipropileno H301 da Braskem.

3.1.2 Misturas poliméricas

Misturas poliméricas PA6/PS (N2560) e PA/PP para serem usadas no MOLP foram preparadas em uma extrusora dupla rosca co-rotacional B&P Process Equipment and Systems, modelo MP-2019. Esta extrusora, mostrada na Fig. 3.1, possui um diâmetro de rosca de 19 mm e um L/D de 25. Para ambas as misturas, os pellets de PA6 foram secos por 4 h a 90 °C em uma estufa a vácuo, enquanto os pellets de PS foram secos por 1 h a 85 °C e os pellets de PP foram secos por 1 h a 75 °C. A rotação das roscas foi fixa de 100 rpm para todas as misturas. A temperatura na zona de alimentação foi mantida em 180 °C, com um perfil de temperatura ao longo da extrusora de 220-235-235-235 °C. A configuração do perfil de rosca utilizado pode ser encontrada no Apêndice C.

Para garantir boa dispersão e distribuição do PA6 as misturas foram submetidas a uma primeira extrusão, obtendo-se misturas da matriz polimérica (PS ou PP) com PA6 em uma concentração em peso de 5,0 % p/p e, partindo-se desse material, foi realizada uma segunda extrusão diluindo-se a concentração da fase dispersa para concentrações de 0,2 %, 0,3 % e 0,4 % p/p. Antes da extrusão os pellets foram tamboreados para garantir uma mistura em fase sólida e depois alimentados no funil de alimentação.



Figura 3.1 - Extrusora dupla rosca co-rotacional B&P MP-2019 utilizada na preparação das misturas poliméricas

3.2 Equipamentos

3.2.1 Reometria

Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para cada polímero utilizado neste trabalho (PS, PP e PA6) foram levantadas em um reômetro capilar Instron modelo 4467 e em um reômetro de placas paralelas da TA Instruments modelo AR-G2, uma vez que as taxas de cisalhamento típicas desses ensaios se enquadram as encontradas no processamento por extrusão. Ambos reômetros estão mostrados na Fig. 3.2.

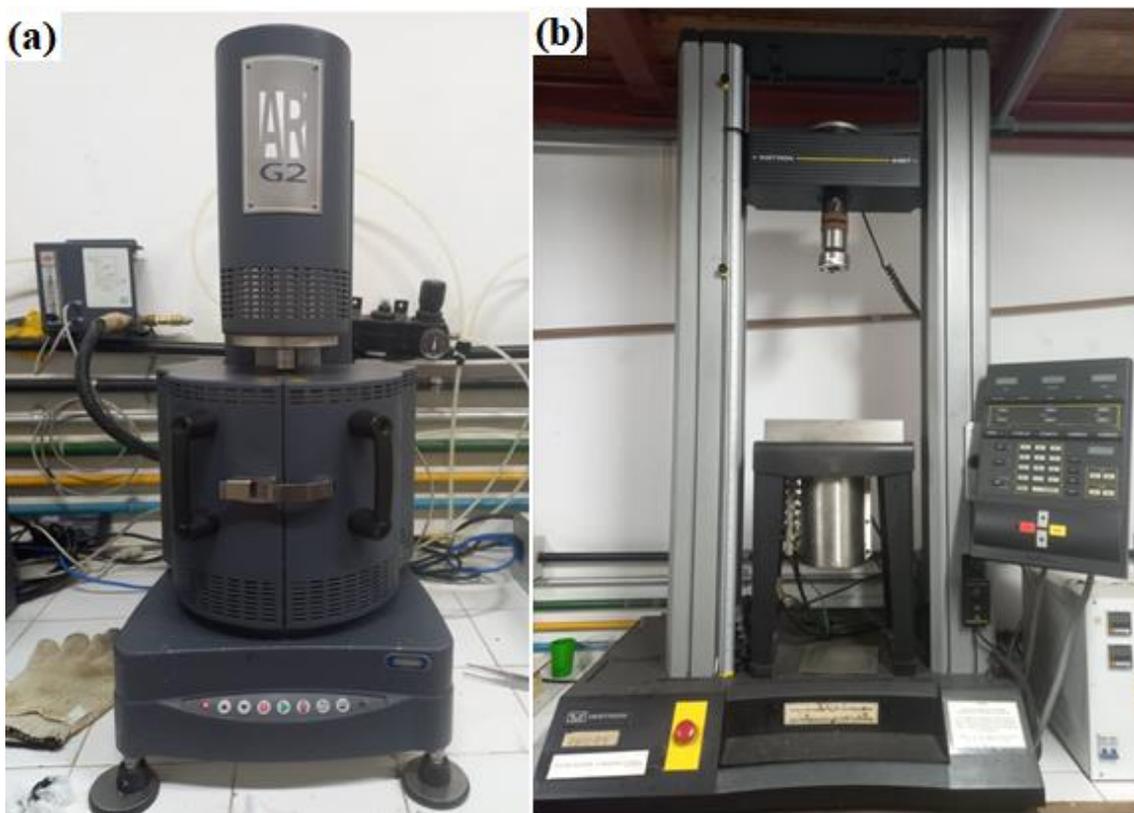


Figura 3.2 - Reômetros: a) Rotacional de placas paralelas AR-G2 e b) Capilar Instron 4467

Para se obter a viscosidade (η) no reômetro capilar é necessário o equacionamento dos dados obtidos de tensão cisalhante (σ) e taxa de cisalhamento do material ($\dot{\gamma}$). Mas para que a modelagem dessas equações seja possível, é necessário satisfazer alguns critérios, caso contrário, é necessária a

adoção de algumas correções. As condições a serem satisfeitas são as seguintes [98]:

- Geometria do capilar deve ser cilíndrica com alta relação de comprimento/diâmetro, $L/D > 10$;
- Escoamento deve ser laminar, com movimentação do líquido apenas na direção do fluxo;
- Escoamento deve ser isotérmico;
- Regime deve ser estacionário, não havendo alteração na velocidade no decorrer do tempo;
- Deve-se desprezar a força gravitacional atuante sobre o elemento de volume;

Satisfeitas estas condições, pode-se considerar a tensão atuante no elemento de volume como a tensão cisalhante entre o fluxo e as paredes do capilar de acordo com a Eq. 3.1.

$$\tau_R = \frac{\Delta P R_C}{2L_C} \quad (3.1)$$

onde R_c é o raio do capilar, ΔP é a variação de pressão no capilar e L_c é o comprimento do capilar.

A taxa de cisalhamento na parede do capilar é descrita pela Eq. 3.2.

$$\dot{\gamma}_R = \frac{4Q_F}{\pi R_C^4} \quad (3.2)$$

onde Q_F é a vazão de fluxo em mm/min.

Da Eq. 3.2, faz-se a correção de arraste do barril, que desconsidera a força de atrito do pistão com a parede interna do barril, dada pela Eq. 3.3.

$$\dot{\gamma}_R = \left(\frac{2}{15}\right) \cdot Q_F \cdot \left(\frac{D_b^2}{D_c^3}\right) \quad (3.3)$$

onde D_b é o diâmetro do barril e D_c é o diâmetro do capilar.

No entanto, essa equação só se aplica para fluidos Newtonianos, i.e., aqueles cuja viscosidade não variam em função da tensão de cisalhamento. Os fundidos poliméricos são fluidos não-newtonianos que, no geral, obedecem a Lei das Potências, dessa forma, a equação precisa ser corrigida para se levar em conta esse fato, dando origem à Eq. 3.4. Em que, o primeiro termo é chamado de termo de correção de Rabinowitsch.

$$\dot{\gamma}_{corr} = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \cdot \dot{\gamma}_R \quad (3.4)$$

onde $\dot{\gamma}_R$ é a taxa de cisalhamento corrigida e n é o coeficiente exponencial da curva $\log \dot{\gamma}_R \times \log \tau_R$.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial mede o fluxo de calor que ocorre em uma amostra quando ela é aquecida, resfriada ou mantida em uma temperatura constante [99]. Normalmente os equipamentos comparam a temperatura da amostra com a temperatura de uma referência, que não deve sofrer transições térmicas na faixa de temperatura de interesse.

Há dois tipos de instrumentos DSC normalmente utilizados, com princípios básicos distintos, são eles: DSC por fluxo de calor e DSC por compensação de potência. Para este estudo, um DSC por fluxo de calor foi utilizado, conforme mostrado na Fig. 3.3. No DSC por fluxo de calor a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte, e mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. A partir destes dados e de curvas de calibração, a diferença de temperatura é convertida em quantidade de calor, utilizando-se um fator de conversão conhecido como constante da célula. Dessa forma, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, durante as transições é considerada como diretamente proporcional ao fluxo de calor diferencial ($\Delta H/\Delta t$).



Figura 3.3 - DSC Q2000 da TA Instruments

3.2.3 Microscópio óptico de luz polarizada - MOLP

Um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) modelo DMRXP da Leica foi utilizado neste trabalho. O equipamento possui uma câmera digital com sistema AxioVision acoplado ao seu topo permitindo a aquisição de fotos a qualquer momento durante a coleta de dados. O microscópio permite a acoplagem de até 6 lentes objetivas, porém havia a disponibilidade de quatro lentes, com aumentos de 5, 10, 20 e 40 vezes. O microscópio assim como seus componentes está mostrado na Fig. 3.4.

O analisador (Fig. 3.4 (7)) foi retirado e substituído por um sistema próprio de detecção óptica acoplado na fenda lateral do MOLP de tal modo a compor a disposição característica de um polariscópio e permitir a medição de turbidez e birrefringência, conforme apresentado na Fig. 3.5.

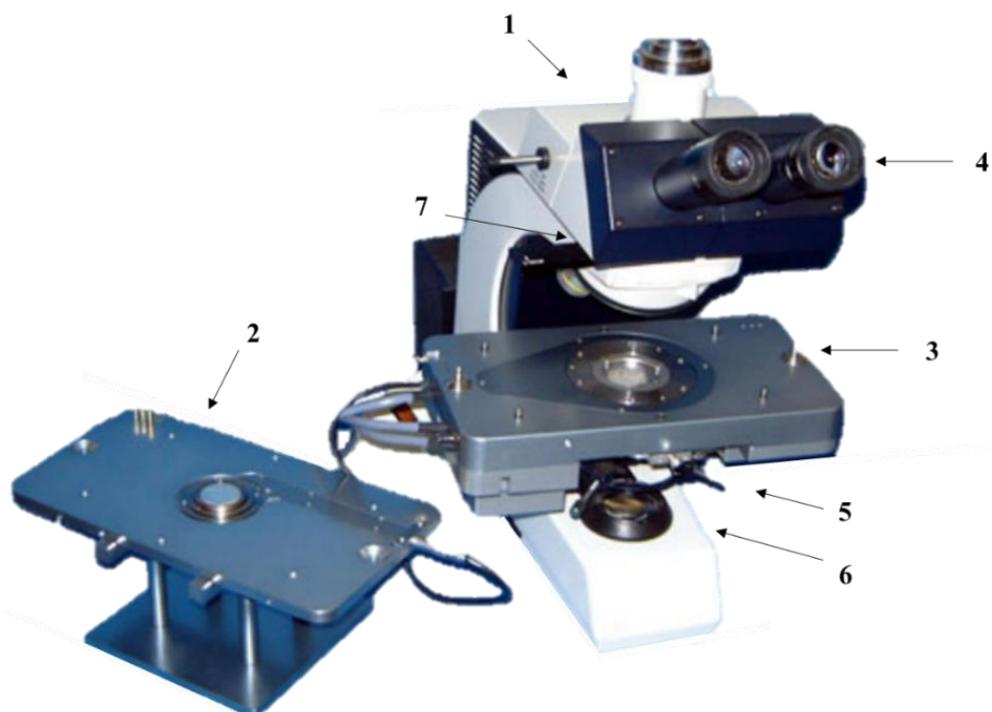


Figura 3.4 - Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) (1) com um sistema de cisalhamento Cambridge para controle de cisalhamento e temperatura com duas placas paralelas (para cima (2) e para baixo (3)), duas lentes objetivas (4) e uma lente condensadora (5), um sistema de iluminação com um filtro polarizador (6) e uma abertura para inserção de um analisador λ -plate (7)

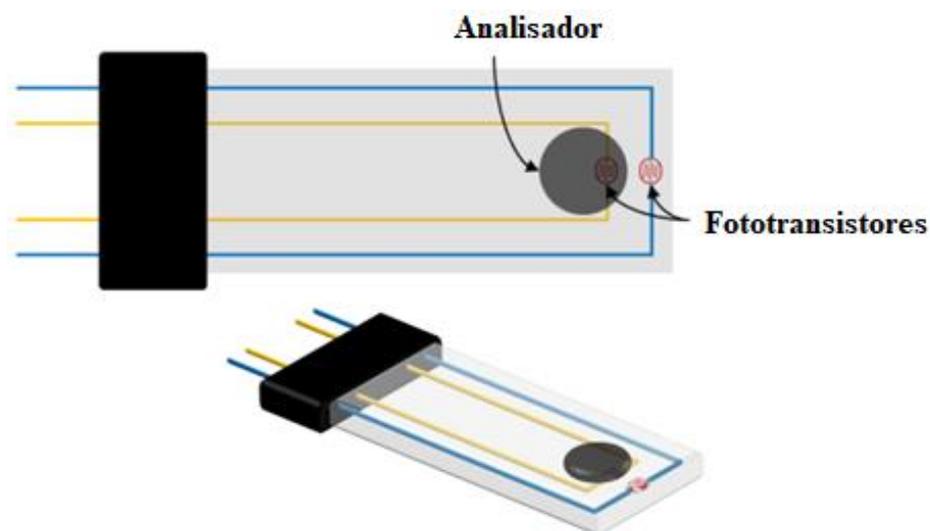


Figura 3.5 - Ilustração esquemática do detector óptico com fototransistores para quantificação da intensidade de luz transmitida com e sem polarização cruzada. Adaptado de [100]

Conforme mostrado na Fig. 3.5, a placa criada para possibilitar a inserção do sistema de detecção na lateral do MOLP é composta por dois fototransistores sendo que o primeiro mede a atenuação da intensidade da luz transmitida, ou seja, a turbidez da amostra, na presença de uma fase dispersa dentro da matriz polimérica e, o segundo é colocado após um filtro polarizador, que é alinhado 45° em relação ao fluxo desenvolvido no CSS450 e 90° ao polarizador de base do microscópio, medindo-se birrefringência.

3.2.4 Sistema de cisalhamento à quente CSS450

O Cambridge Shearing System (CSS450) da Linkam Scientific Instruments, apresentado na Fig. 3.6, foi desenvolvido e projetado para ser acoplado em qualquer microscópio óptico vertical padrão. Ele permite um controle preciso tanto de temperatura quanto de cisalhamento, possuindo uma faixa de uso de temperatura variando de ambiente até 450°C .

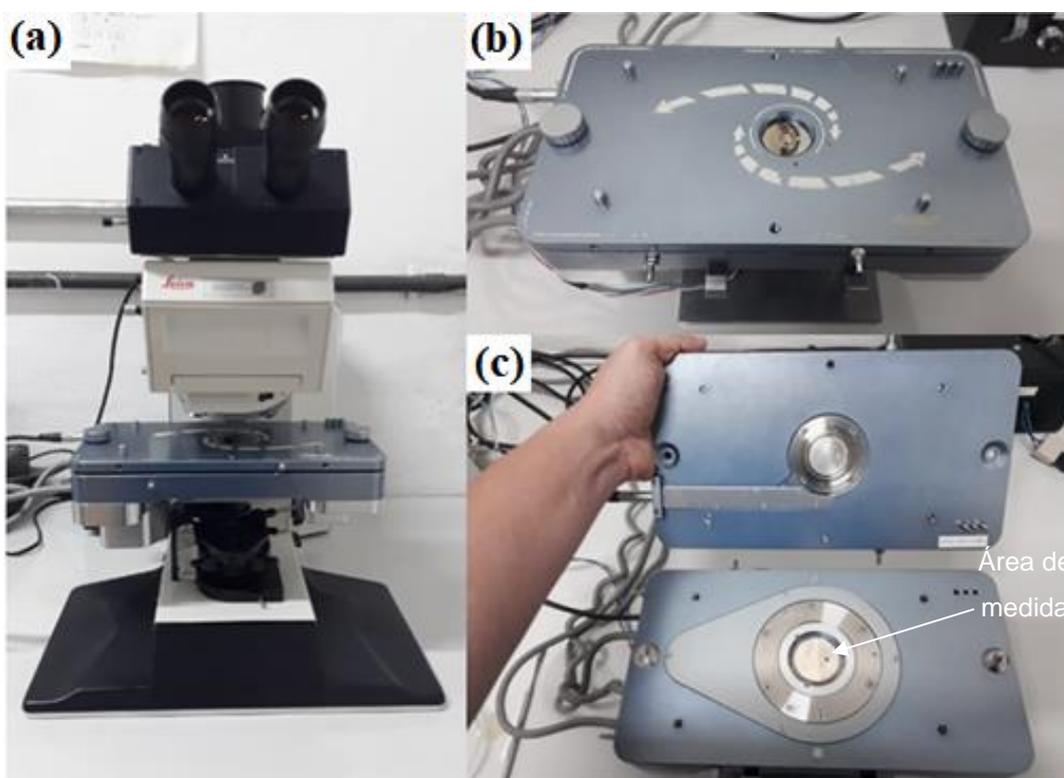


Figura 3.6 - Sistema de cisalhamento à quente CSS450: (a) Placas em contato posicionadas no microscópio óptico Leica DMRXP, (b) Visão frontal fechada das placas e (c) Visão frontal aberta das placas

O CSS450 consiste em duas placas paralelas com uma janela de quartzo cada uma com uma área de amostra de 30 mm². Em cada janela, uma área de visualização de 2,8 mm² está localizada a 7,5 mm do centro das janelas de quartzo através das quais a luz é transmitida. A janela inferior, localizada na seção inferior da célula de cisalhamento, é presa a um transportador de metal que pode girar sob o controle de um motor de passo. A janela superior é fixada na seção superior da célula que pode ser removida para facilitar a limpeza e o carregamento da amostra. O motor de passo que aciona a janela inferior é de micro passo e permite alcançar uma resolução de até 25600 passos por revolução, com uma velocidade de rotação podendo ser variada de 0,001 até 10 rad/s. O cisalhamento induzido pelo sistema é bastante semelhante ao de um reômetro rotacional de placas paralelas [98], no qual a taxa de cisalhamento é calculada de acordo com a Eq. 3.5.

$$\dot{\gamma}_W = \frac{W_0 R}{H} \quad (3.5)$$

onde W_0 é a velocidade angular do disco inferior, R é o raio do disco e, H é a distância entre os discos superior e inferior (*gap*). Nesta geometria, a taxa de cisalhamento varia com r , $\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_W(r)$ com $r \in [0, R]$.

A amostra é colocada entre as duas janelas que estão em contato com aquecedores de prata. A folga entre as janelas pode ser ajustada de 5 a 2500 μm e é controlada por um segundo motor de passo. A velocidade com que a placa se move para cima e para baixo também pode ser definida. Sensores em ambas as placas determinam os limites superior e inferior de *gap* e velocidade.

3.2.5 Extrusora dupla rosca

Uma extrusora dupla rosca modular interpenetrante co-rotacional Collin ZK 25P (diâmetro da rosca de 25 mm, comprimento da rosca de 1200 mm e $L/D = 48$) com um alimentador gravimétrico K-Tron (Fig 3.7) foi utilizada no processamento das misturas PS/PA6 e a partir do qual as medidas *on-line* dos níveis de mistura dispersivos e distributivos foram realizadas.



Figura 3.7 - Extrusora dupla rosca modular co-rotacional Collin ZK 25P e seu alimentador gravimétrico K-Tron

A extrusora possui um cilindro modular composto por oito segmentos trocáveis e ajustados de acordo com a demanda. Neste estudo, o terceiro desses segmentos foi substituído por outro segmento especialmente modificado com quatro aberturas superiores e seis aberturas laterais [11]. Nestas aberturas, dois conjuntos de válvulas *on-off* podem ser acoplados para a abertura de fluxo de material e acoplagem de matrizes de extrusão.

A Fig 3.8 apresenta a visão do segmento de barril modificado com dois conjuntos de válvulas *on-off* acoplados. Neste trabalho, apenas as quatro saídas do conjunto superior (2a) foram usadas. Estas saídas são posicionadas a 20 mm de distância uma da outra, possibilitando a acoplagem da matriz do tipo fenda ao barril. O segmento modificado foi ajustado de tal forma que seu ponto inicial estivesse em $L/D = 11$ e, assim, definindo as 4 portas de desvio de fluxo em $L/D = 13, 14, 15$ e 16 .

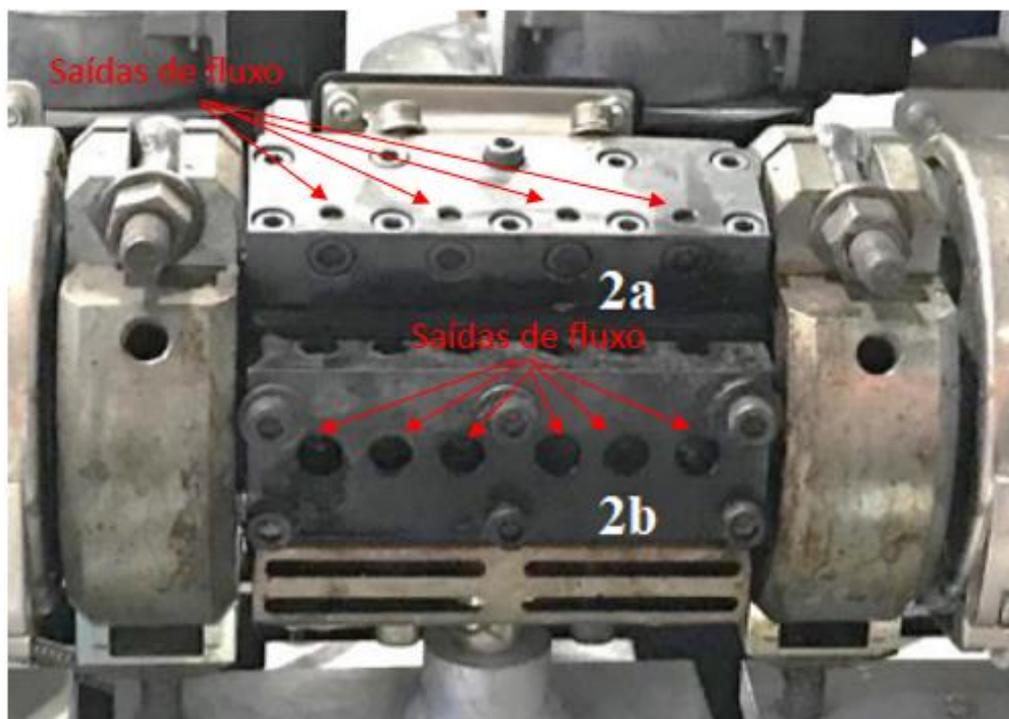


Figura 3.8 - Visão frontal do segmento de barril modificado com os dois conjuntos de válvulas *on-off*. 2a) superior e 2b) lateral

3.2.6 Matriz do tipo fenda

Uma matriz de fendas múltiplas (*slit-die*) foi especialmente projetada para rápida montagem, sendo cada parte mecanicamente importante para tal propósito. A matriz possui quatro fendas posicionadas a 20 mm de distância uma da outra, tendo cada fenda duas janelas de vidro transparentes (10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) para se medir a intensidade da luz transmitida através do fluxo polimérico. Todos os canais de fenda têm 15 mm de comprimento com seções transversais retangulares e 1,5 mm de espessura (caminho óptico).

A temperatura da matriz é mantida no mesmo patamar que a extrusora com o auxílio de duas resistências de cartucho PID (Controlador proporcional integral derivativo) e regulado com um termopar inserido lateralmente na matriz. Detalhes da matriz podem ser observados na Fig. 3.9 e a matriz montada e acoplada na extrusora Collin pode ser observada na Fig. 3.10.

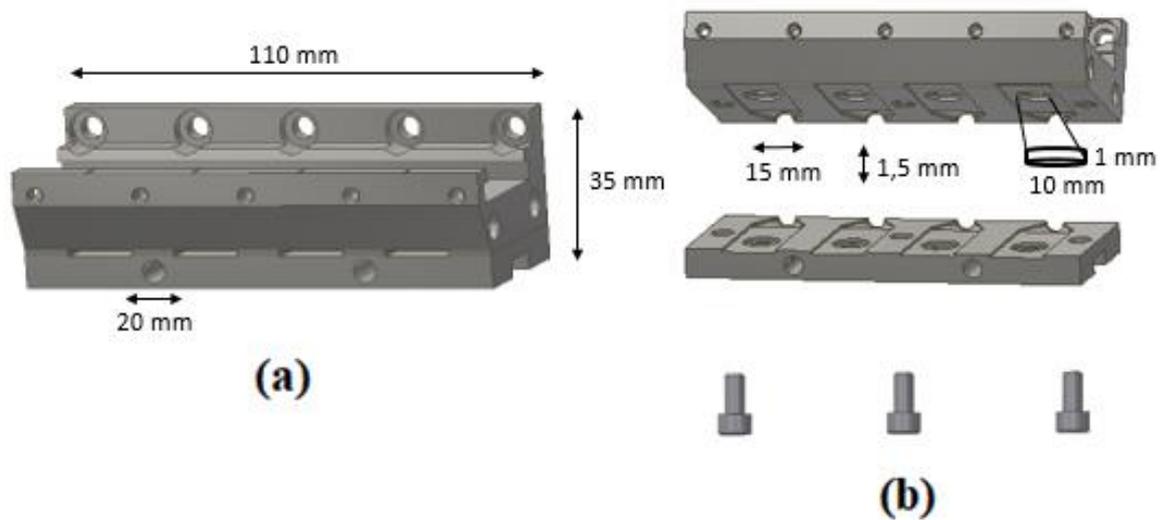


Figura 3.9 - Matriz do tipo fenda: (a) Matriz fechada e (b) Matriz aberta com destaque para as partes superior e inferior com os parafusos de encaixe

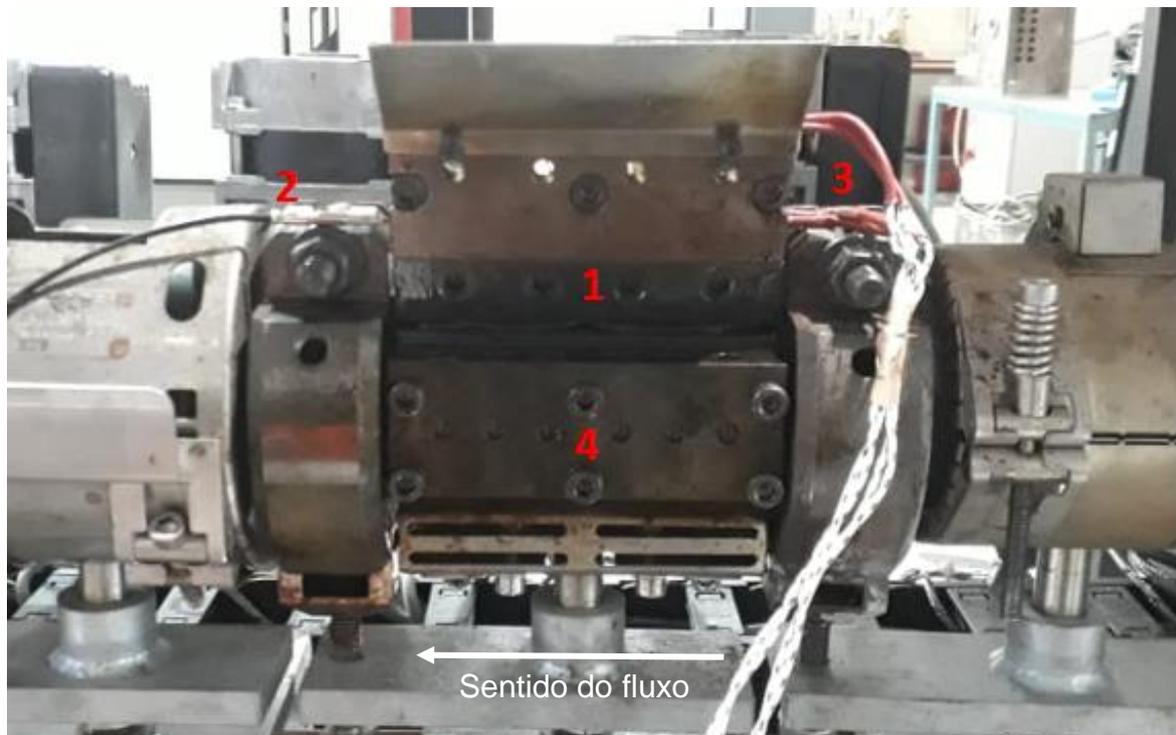


Figura 3.10 - Matriz do tipo fenda montada e acoplada na extrusora Collin: 1) Matriz, 2) Termopar inserido lateralmente, 3) Resistências de cartucho PID inseridos lateralmente e 4) Segmento de barril modificado

O nível de dispersão polimérica pode ser quantificado de forma *on-line*, desviando-se o fluxo polimérico da extrusora de cada uma das quatro posições, abrindo-se a válvula *on-off* correspondente e permitindo que o material fundido flua através de uma das quatro fendas para a realização das medidas ópticas.

3.2.7 Emissor de radiação de luz

Como fonte de radiação, utilizou-se neste trabalho um diodo emissor de luz (LED – *Light Emitting Diode*) de comprimento de onda na faixa do visível (luz branca). Como a luz branca apresenta todos os comprimentos de onda na faixa do visível, uma média em 550 nm foi utilizada para os cálculos necessários deste trabalho.

3.2.8 Receptor de radiação de luz

Neste trabalho, optou-se por fototransistores como fonte receptora de luz. Fototransistores, quando submetidos à radiação visível mudam sua resistência elétrica característica em função da intensidade de radiação incidente. Isto se dá a partir de um fenômeno conhecido como fotocondutividade. Dessa forma, a condutividade do material varia quando a quantidade de fótons que incide sobre ele é alterada, sendo este o princípio básico de funcionamento do fotodetector aqui utilizado [101].

A resposta típica de um fototransistor quando irradiado por uma fonte de luz externa é não-linear [101]. Por esta razão, neste trabalho, as medidas foram conduzidas de tal modo que a resposta do fototransistor se encontrasse na sua faixa intermediária entre 3 e 8 V, evitando-se as extremidades de baixa capacidade de leitura e quase saturação do receptor de luz. A Fig. 3.11 apresenta o espectro de sensibilidade relativa para o tipo de fototransistor utilizado, PT204-6C da Everlight Electronics Co., em função do comprimento de onda. Observa-se o pico de máxima sensibilidade em 880 nm.

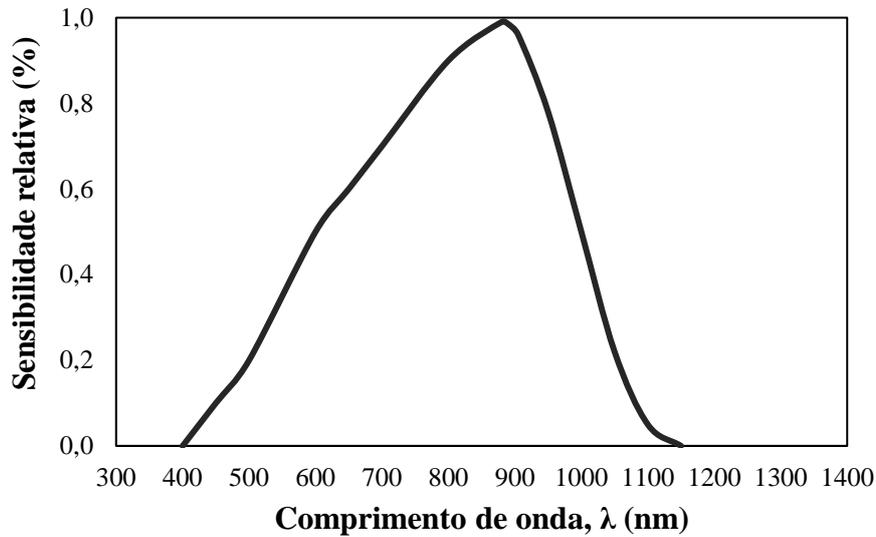


Figura 3.11 - Espectro relativo de sensibilidade do tipo de fototransistor utilizado em função do comprimento de onda

3.2.9 Sistema de detecção óptica

Para ambos os monitoramentos ópticos, no MOLP e na extrusora, o sistema de detecção seguiu uma base como a de um polariscópio de arranjo simples, conforme mostrado na Fig. 2.9 e com seu princípio novamente exemplificado na Fig. 3.12. Nesse arranjo, o polarizador é posicionado a 45° da direção do fluxo principal polimérico e o analisador é também posicionado a 45° desta direção, porém, em sentido contrário, de tal modo que polarizador e analisador estejam cruzados com a direção de fluxo na bissetriz do ângulo reto.

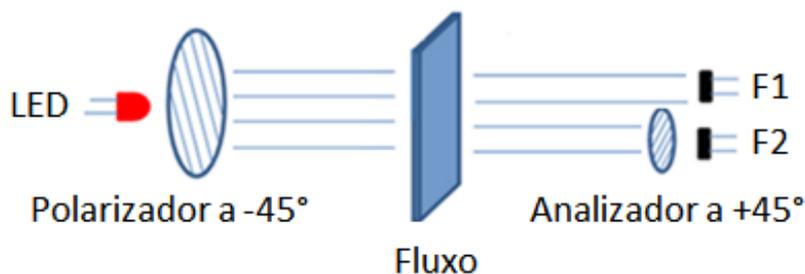


Figura 3.12 - Sistema de detecção óptica utilizado com os dois receptores de luz (F1 e F2) e o emissor de luz (LED)

Neste arranjo, a luz é primeiramente polarizada passando por um filtro polarizador que restringe a direção de vibração do feixe para um único plano de polarização. A luz polarizada interage com a amostra anisotrópica, que está posicionada no interior do CSS450 para o MOLP e passando pela matriz do tipo fenda nas extrusões, resultando no fenômeno de retardação da luz. Depois de emergir, a luz passa pelos dois receptores de luz (item 3.2.8). A coleta da intensidade de luz transmitida é feita por 2 fototransistores (F1 e F2) posicionados perpendiculares ao fluxo em posição oposta ao emissor de luz (LED), sendo que, para o primeiro fototransistor (F1) não há um analisador. Pelo primeiro fototransistor são retiradas medidas referentes à atenuação da intensidade da luz transmitida, ou seja, a turbidez da amostra (Eq. 2.12) e, para o segundo fototransistor são retiradas medidas de intensidade de luz sob polarização cruzada que fornece informações sobre a birrefringência da amostra (Eq. 2.21).

Na extrusora, o feixe de luz transmitido ortogonalmente ao fluxo polimérico foi fornecido por um diodo emissor de luz (item 3.2.7) de comprimento de onda na faixa do visível, em que, tanto o emissor como o receptor de luz foram acoplados em um suporte modular (Fig. 3.13) com o intuito de centralizar seus posicionamentos e, também, facilitar a troca para outro conjunto de janelas transparentes, garantindo, portanto, uma melhor qualidade de medida.

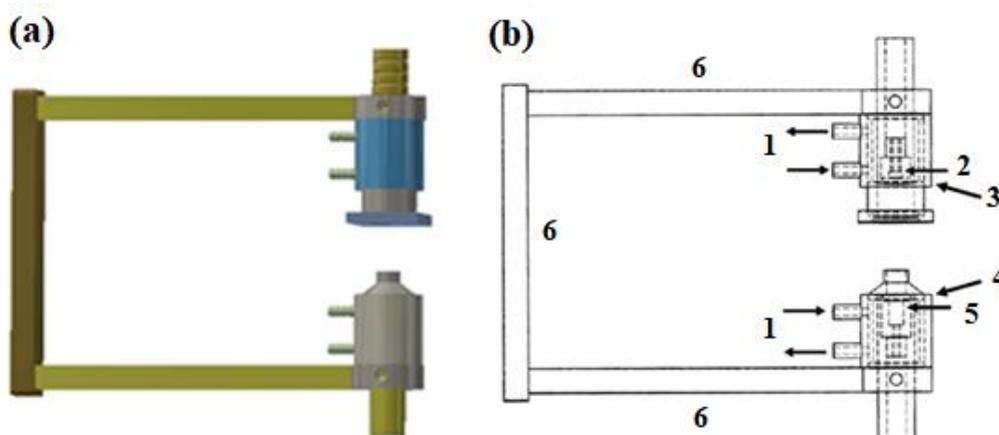


Figura 3.13 - Suporte modular do sistema de detecção: (a) Visão realista e (b) Visão esquematizada: 1) Engates para refrigeração, 2) Fototransistores (F1 e F2), 3) Filtro analisador que cobre F2, 4) Filtro polarizador, 5) LED e 6) Estrutura metálica de suporte

Uma imagem do suporte modular deslizante e de todo o sistema de detecção utilizado ao longo de todas as extrusões está apresentada na Fig. 3.14.

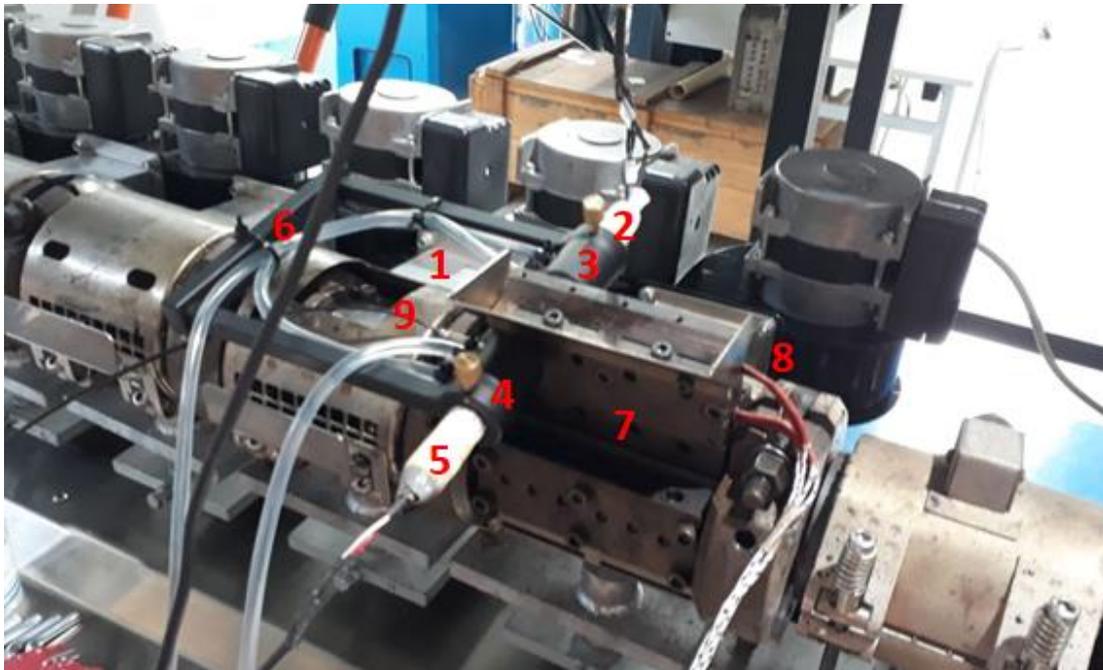


Figura 3.14 - Imagem do sistema de detecção montado e em uso na extrusão: 1) Sistema de refrigeração, 2) Fototransistores (F1 e F2), 3) Suporte dos fototransistores F2, 4) Suporte do LED, 5) LED, 6) Estrutura metálica de suporte, 7) Matriz do tipo fenda, 8) Resistências de aquecimento e 9) Termopar de controle de temperatura da matriz do tipo fenda

A Fig. 3.15 detalha uma visão mais esquemática de todo o sistema de detecção óptica utilizado na extrusora. É observado o segmento modificado (1) contendo os dois conjuntos axiais de válvulas *on-off* para remoção de amostra no topo (2a) e na lateral (2b) do cilindro. Estas válvulas são operadas manualmente por uma chave hexagonal dada uma rotação de 90°, que permite que parte do fluxo flua para fora da extrusora, passando ao longo de um canal lateral circular de 5 mm de diâmetro ligando as paredes do cilindro da extrusora interna e externa e, em seguida, fluindo através de uma das quatro fendas da matriz (3) para finalmente ser coletada em uma peça com esta finalidade.

Como já previamente mencionado, cada fenda contém um par de janelas circulares transparentes diretamente opostas com um diâmetro de 10 mm, de tal

forma que as mudanças na intensidade da luz transmitida através do fluxo polimérico podem ser analisadas pelo detector óptico (5).

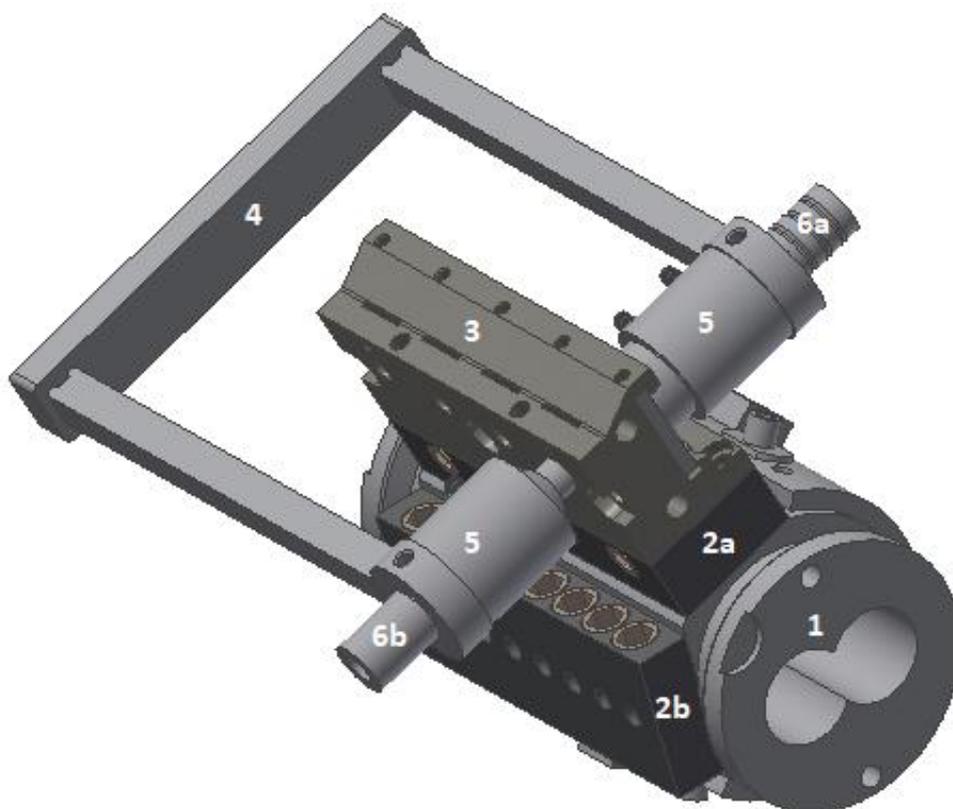


Figura 3.15 - O segmento de barril modificado (1) com os dois conjuntos de válvulas *on-off* (2a, 2b), com a matriz (3) e o suporte modular deslizante do sistema de detecção (4) acopladas. Anexado ao sistema, o detector óptico (5) com o par receptor de luz (6a) e emissor de luz (6b). Adaptado de [13]

Já para as medidas realizadas no microscópio óptico de luz polarizada, a luz é oriunda de um LED acoplado na base do próprio equipamento. Em relação ao posicionamento dos fototransistores utilizados como receptores de luz, ambos foram instalados em uma placa posicionada na abertura lateral do MOLP, conforme mostrado na Fig. 3.5. Neste caso, não houve a necessidade de um suporte para o par emissor-receptor de luz uma vez que o próprio equipamento garantia este necessário alinhamento do conjunto: polarizador, amostra e analisador.

3.2.10 Software de tratamento de dados

Um software foi desenvolvido em plataforma LabVIEW 8.6 da National Instruments™ para coleta e tratamento de dados. Quando a luz transmitida atinge ambos os receptores de luz, ocorre uma variação em sua resistência elétrica e os sinais dos dois fototransistores que medem turbidez e birrefringência de forma síncrona são:

- (i) Coletados na frequência de 0,1 MHz (com precisão na faixa de 5 %);
- (ii) Convertidos em sinais digitais por meio de uma interface analógico-digital (placa USB de aquisição de dados modelo NI-DAQ 6812 com 32 inputs);
- (iii) Transmitidos para um computador pessoal com o software desenvolvido na plataforma LabVIEW 8.6 que faz a média (comprime) dos dados para apresentá-los na tela em uma frequência de 10 Hz e salva os dados relevantes (os dados a serem salvos são previamente escolhidos por comandos no diagrama de blocos do programa).

Mais detalhes da interface e dos diagramas de blocos dos programas LabVIEW 8.6 utilizados neste trabalho, tanto no MOLP como na extrusora Collin, estão fornecidos no Apêndice B. Dois programas distintos tiveram que ser criados devido as diferenças de execução nas duas técnicas de análise, como por exemplo, a necessidade de um controle de cisalhamento via software no MOLP.

3.3 Métodos

A Fig. 3.16 esquematiza, por meio de um fluxograma geral, os caminhos pelos quais os experimentos deste trabalho foram conduzidos. Mais informações detalhadas de cada etapa estão apresentadas nos subcapítulos desta seção.

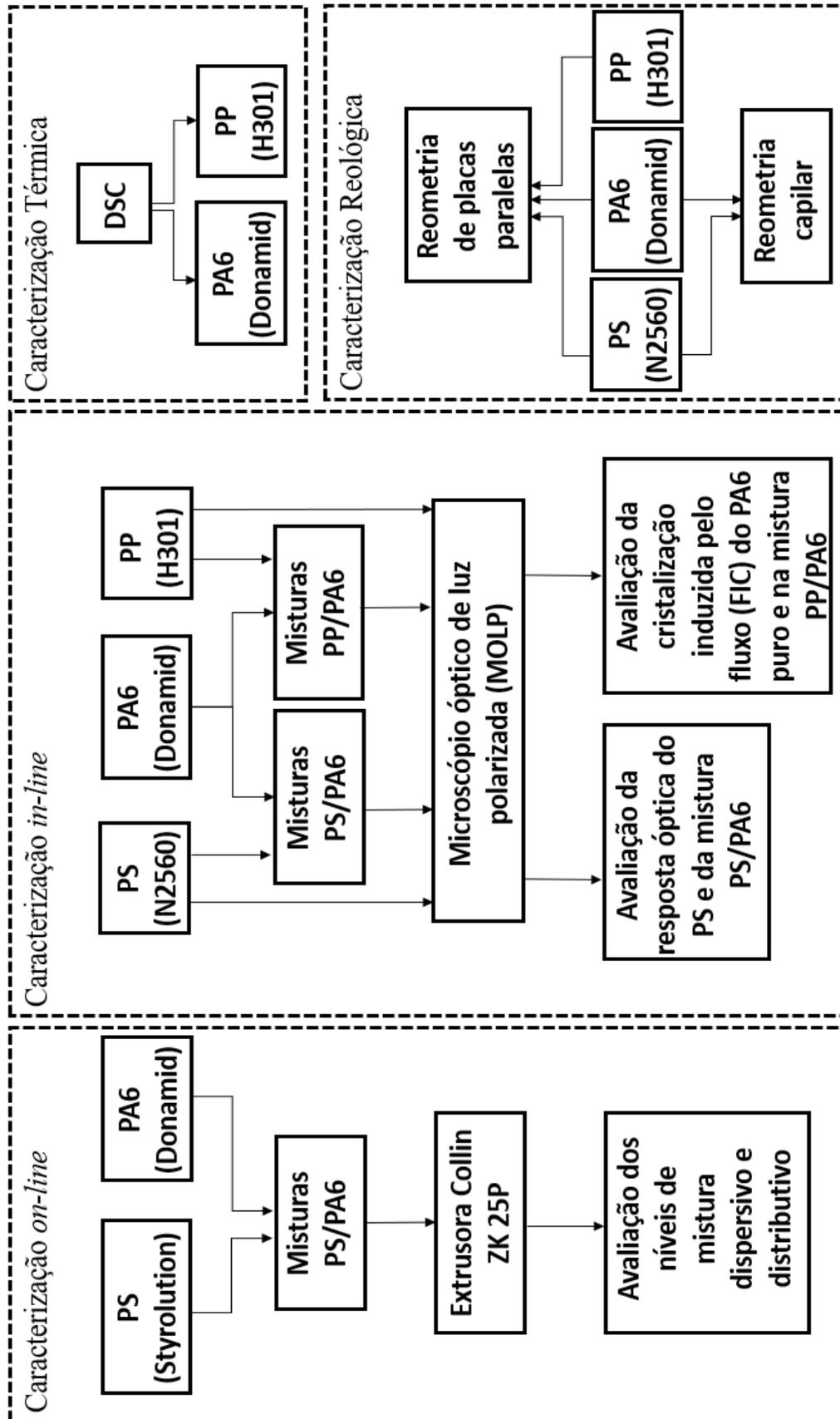


Figura 3.16 - Fluxograma geral dos experimentos

3.3.1 Caracterização reológica dos polímeros

A caracterização reológica dos polímeros selecionados (PA6, PP e PS (N2560)) foi realizada com o intuito de se avaliar a viscosidade e razão de viscosidade na temperatura de 230 °C, temperatura que é o ponto de partida de cada experimento no MOLP e temperatura também utilizada na Collin. Para tal, um reômetro rotacional (AR-G2) com configuração de placas paralelas (25 mm de diâmetro) e em um reômetro capilar (Instron 4467) com razão de aspecto do capilar de 20 (item 3.2.1) foram utilizados. Os experimentos no reômetro rotacional foram conduzidos em 230 °C com um *gap* fixado em 400 μm , sob uma atmosfera de nitrogênio para reduzir a degradação oxidativa das amostras poliméricas, com taxas de cisalhamento variando de 0,01 a 100 s^{-1} . Para o reômetro capilar, os experimentos também foram conduzidos em 230 °C, com taxas de cisalhamento variando de 3 a 300 s^{-1} . As taxas de análise foram escolhidas por englobarem uma grande faixa de taxas de cisalhamento e, principalmente, por englobarem boa parte das taxas de cisalhamento reconhecidamente presentes ao longo de uma extrusão [81], conforme pode-se observar na Fig. 3.17 (100 s^{-1} é comumente utilizado como valor médio da taxa de cisalhamento presente em uma extrusão).

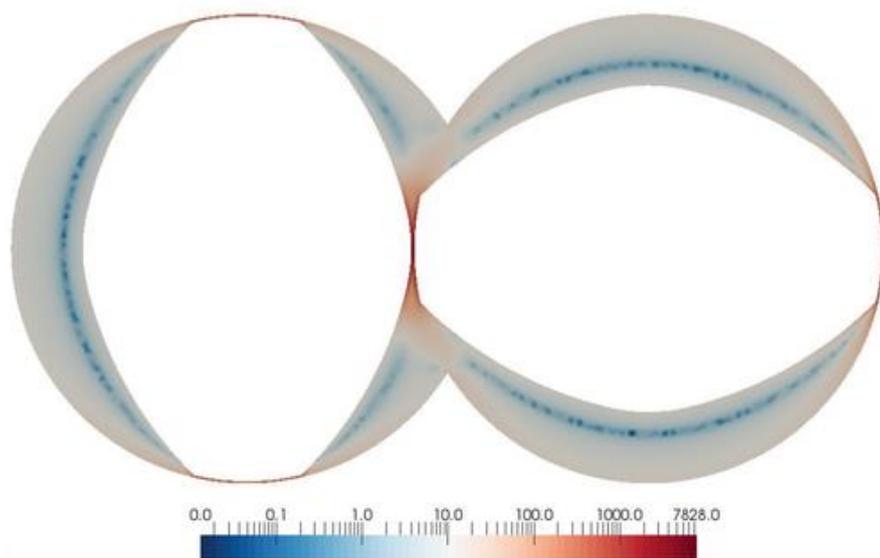


Figura 3.17 - Taxa de cisalhamento efetiva (s^{-1}) em extrusoras dupla rosca. Adaptado de [81]

3.3.2 Caracterização térmica dos polímeros

As análises de DSC foram realizadas para o polipropileno e a poliamida 6 com o intuito de se ter um melhor conhecimento das transições térmicas dos dois polímeros utilizados na caracterização no MOLP e, para o caso do PA6, também utilizado na caracterização *on-line* na extrusão, em um equipamento modelo Q2000 da TA Instruments (item 3.2.2). As amostras foram pesadas (8 ± 1 mg) e adicionadas em um porta amostras de alumínio (TA Instruments). A vazão do gás de purga (N_2) foi mantida em $50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Calibrações prévias de temperatura e entalpia foram realizadas com padrões metálicos de Índio (In).

Para todos os experimentos, caracterizações não isotérmicas foram executadas, com as amostras sendo aquecidas da temperatura ambiente até $245\text{ }^\circ\text{C}$ (para o PP) e até $260\text{ }^\circ\text{C}$ (para o PA6), e depois mantidas isotermicamente por 3 min para apagar qualquer história térmica. Sequencialmente, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente finalizando o primeiro ciclo. As mesmas etapas foram realizadas duas vezes para cada amostra, em que os dados referentes ao primeiro ciclo foram desconsiderados para evitar qualquer influência de umidade nos picos referentes as transições térmicas.

Foram aplicadas diferentes taxas de resfriamento de: 5, 10, 15 e $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, escolhidas após uma pesquisa bibliográfica que mostrou que tais taxas são as mais empregadas para o tipo de análise aqui proposta [85,102,103]. Tanto o resfriamento quanto o aquecimento seguiram a mesma taxa em cada medida. Os ensaios foram realizados com calibração de temperatura de $0,1\text{ }^\circ\text{C}\text{ min}^{-1}$.

3.3.3 Caracterização óptica no MOLP

A caracterização morfológica dos polímeros e das misturas PS/PA6 e PP/PA6 (ver item 3.1.2) foi realizada no microscópio óptico de luz polarizada (item 3.2.3) com o sistema Linkam CSS450 (item 3.2.4) acoplado para o controle de temperatura e cisalhamento.

Dois trabalhos distintos foram executados e podem ser descritos separadamente para melhor compreensão. Primeiramente, um estudo da

resposta óptica da matriz de PS (N2560) com e sem a fase dispersa de PA6 (Domamid® 6NC01) sob o efeito de diferentes taxas de cisalhamento foi feito isotermicamente e em diferentes temperaturas. Este estudo foi realizado com o intuito de ter-se um melhor entendimento da resposta óptica do PS que, apesar de ter sido utilizado outro grade (Styrolution 124 N/L) no monitoramento *on-line*, representava o mesmo tipo de polímero nas medidas realizadas na extrusora.

O outro trabalho executado no MOLP foi realizado devido ao PA6 ser um polímero semicristalino, fato que trouxe a preocupação de se realizar um estudo mais focado em sua cristalização induzida por fluxo (FIC) sob diferentes condições de cisalhamento de maneira não isotérmica. Em geral, a cristalização isotérmica é a mais estudada, mas em termos práticos, a mais importante é a dinâmica, pois está mais próxima dos processos industriais de solidificação de uma massa polimérica fundida para formar um produto. Para tal, a mistura PP/PA6 foi utilizada em detrimento da mistura anterior de PS/PA6, pois como o PS possui uma resposta óptica muito elevada, seu sinal óptico se soma ao sinal do PA6 de tal modo que a leitura resultante não é exclusiva da cristalização do PA6, fato que não ocorre para a matriz de PP (testes preliminares com a mistura de PS/PA6 foram conduzidos não isotermicamente confirmando tal preocupação).

Para a caracterização no MOLP da resposta óptica do PS e da mistura PS/PA6, o seguinte procedimento experimental, denominado por procedimento (1), foi escolhido:

- 1) As amostras foram aquecidas a 30 °C/min da temperatura ambiente até 230 °C e mantidas isotermicamente por 3 min, depois resfriadas seguindo o mesmo protocolo até uma das temperaturas experimentais. Os experimentos foram conduzidos em seis temperaturas: 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C e 230 °C. Em seguida, foi executado o perfil de cisalhamento apresentado na Tabela 3.2, em que cada taxa de cisalhamento foi executada por um dado tempo conforme mostrado na tabela e a variação na intensidade da luz transmitida sob polarização

cruzada (I^B_N) automaticamente coletada pelo programa LabVIEW (item 3.2.10).

Tabela 3.2 - Perfil de cisalhamento aplicado nas medidas reo-ópticas isotérmicas

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Taxa de cisalhamento (s^{-1})	3	5	7	10	15	20	30	50	75	100	150	180
Tempo (s)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60

Variações na velocidade de rotação da janela de quartzo inferior, programadas pelo software LabVIEW 8.6, foram feitas para se atingir as taxas de cisalhamento entre 3 e 180 s^{-1} para amostras poliméricas com massa na faixa de 0,5 g.

Para a caracterização no MOLP da cristalização induzida por fluxo (FIC) do PA6, três procedimentos experimentais foram escolhidos, um quiescente, um de cisalhamento interrompido e outro de cisalhamento contínuo, em que, as amostras foram aquecidas a 30 $^{\circ}C/min$ da temperatura ambiente até 230 $^{\circ}C$, acima da T_m de ambos os polímeros, então, após 3 min em 230 $^{\circ}C$ para eliminar qualquer possível cristalinidade residual, foram resfriadas para os 3 procedimentos:

- 2) Cristalização quiescente - Partindo de 230 $^{\circ}C$, as amostras foram resfriadas até 100 $^{\circ}C$ com taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}C/min$;
- 3) Cristalização induzida por cisalhamento parando o cisalhamento quando se inicia a cristalização - Partindo de 230 $^{\circ}C$, as amostras foram resfriadas até 180 $^{\circ}C$ com taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}C/min$ sob cisalhamento de 1, 10, 100 e 180 s^{-1} até o início da cristalização do PA6, em que o cisalhamento foi interrompido e o resfriamento continuado;
- 4) Cristalização induzida por cisalhamento com cisalhamento contínuo - Partindo-se de 230 $^{\circ}C$, as amostras foram resfriadas até 180 $^{\circ}C$ com taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}C/min$ sob cisalhamento de 1, 10, 100 e 180 s^{-1} durante todo o experimento;

Para as medidas feitas não isotermicamente, as taxas de resfriamento foram escolhidas em analogia as taxas usadas nos experimentos de DSC e as taxas de cisalhamento, tanto nas medidas isotérmicas como não isotérmicas, foram selecionadas em analogia as taxas usadas nos experimentos de reometria. Foi mantido um *gap* de 400 μm entre as placas de aquecimento em todas as medidas assim como o uso de lentes objetivas com magnitude de 5X para a obtenção das imagens. Um sistema de bombeamento de água foi usado para resfriar as placas superior e inferior ao longo de todos os experimentos.

3.3.4 Caracterização óptica *on-line* na extrusão

A extrusora dupla rosca interpenetrante co-rotacional Collin ZS 25P (item 3.2.5) em conjunto com a matriz do tipo fenda (item 3.2.6) foram utilizadas na caracterização óptica *on-line* de misturas poliméricas de PS (Styrolution 124 N/L) e PA6 (Donamid® 6NC01), com a finalidade de se observar o efeito de diferentes elementos de rosca e de diferentes taxas de cisalhamento (obtidos variando-se as velocidades de rotação das roscas) nos níveis de mistura dispersivo e distributivo da mistura.

Para avaliar o desempenho de elementos de malaxagem de forma variada, três perfis de rosca foram preparados, a Fig. 3.18 apresenta as partes da extrusora com o cilindro modificado e os três perfis de rosca escolhidos todos com a mesma configuração até o início da zona de mistura. A Fig. 3.18 também aponta as localizações das aberturas no barril em termos de relação L/D (comprimento axial /diâmetro do parafuso), a partir da qual, ao abrir as válvulas *on-off*, o material pode fluir para fora através de cada uma das fendas e ser caracterizado *on-line*. As saídas de fluxo estão localizadas em: L/D = 13, posicionadas no *melt pool* a 10 mm do primeiro elemento de malaxagem, ainda na zona de transporte; L/D = 14 e L/D = 15, posicionadas dentro da zona de mistura, a 10 mm e 35 mm do início do primeiro elemento de malaxagem, respectivamente; L/D = 16, posicionado logo após o último elemento de malaxagem e no início do primeiro elemento de passo reverso.

Até L/D = 13, os perfis são formados pelos mesmos elementos de condução, montados com passo decrescente, o que proporciona um grau de

enchimento de rosca otimizado [38], mais detalhes destes elementos de condução, assim como as partes da extrusora após o terceiro barril modificado, podem ser encontrados no Apêndice D. A configuração do perfil muda apenas na zona de fluxo restrito do material fundido, reforçada pelos diferentes elementos de malaxagem, entre $L/D = 13$ e $L/D = 16$. As zonas de mistura foram montadas de três formas distintas:

- 1) KB45-3 com quatro elementos de malaxagem, cada um com 15 mm de comprimento e contendo cinco discos individuais de 3 mm de espessura, com uma angulação positiva de 45° entre eles;
- 2) KB45-6 constituído por dois elementos de malaxagem, cada um com 30 mm de comprimento e cinco discos individuais de 6 mm de espessura, com uma angulação positiva de 45° entre eles;
- 3) KB90-6 montado com dois elementos de malaxagem, cada um com 30 mm de comprimento e contendo cinco discos individuais de 6 mm de espessura, com uma angulação de 90° entre eles;

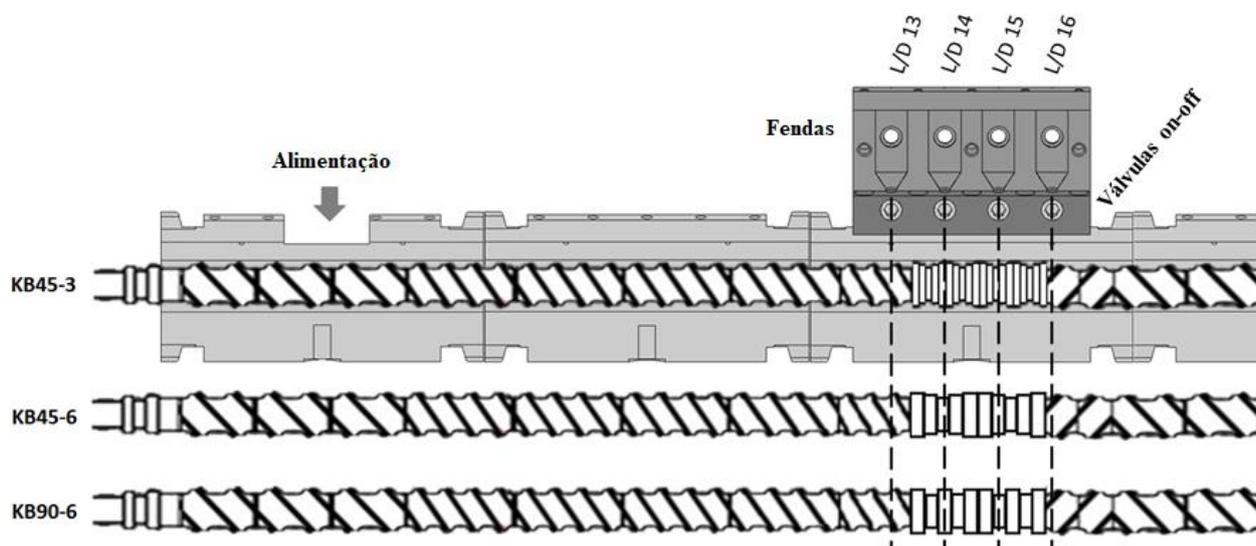


Figura 3.18 - Perfis de rosca montados com uma zona de mistura constante de 60 mm e com elementos de mistura variados: 1) KB45-3, 2) KB45-6 e 3) KB90-6

Dois elementos de passo reverso (LH), cada um com 15 mm de comprimento, foram posicionados imediatamente após a zona de mistura, para

aumentar a pressão e garantir um escoamento de material fundido pela última fenda em $L/D = 16$.

Para analisar com maior eficácia o desempenho dos vários elementos de malaxagem escolhidos na dispersão da mistura polimérica, alguns parâmetros de extrusão foram mantidos constantes tais como a taxa de alimentação à 2 kg/h. Por outro lado, como a taxa de cisalhamento e a temperatura de extrusão foram variáveis importantes para a dispersão das partículas e morfologia final, a velocidade de rotação das roscas variou amplamente de 100 rpm até 500 rpm e duas temperaturas dos segmentos do barril foram analisadas, 220 °C e 230 °C, à exceção do primeiro barril com o funil de alimentação fixado em 50 °C.

Todas as medições foram feitas no estado transiente em que o segundo componente da mistura (PA6) foi adicionado como um pulso ao fluxo polimérico (PS) principal de extrusão obtendo-se curvas de distribuição do tempo de residência (DTR). O método de operação empregado foi o seguinte:

A extrusora foi aquecida até a temperatura de extrusão (220 °C ou 230 °C) e a velocidade de rotação das roscas aumentada até o valor inicial de 100 rpm. Sequencialmente, iniciava-se a alimentação do polímero matriz na vazão de 2 Kg/h. Ao se atingir o estado estacionário de extrusão, a válvula *on-off* na primeira saída em $L/D = 13$, foi então aberta e, enquanto aguarda-se o fluxo atingir o estado estacionário, o detector óptico foi deslocado sobre a janela óptica da primeira fenda. Quando o fluxo em estado estacionário foi enfim alcançado, visto como uma fusão contínua e constante fluindo para fora da fenda, um pulso de PA6 foi adicionado pela abertura da zona de alimentação da extrusora e, ao mesmo tempo, o detector óptico iniciava a coleta de sinal da intensidade de luz transmitida. Foram utilizados pulsos constantes de 0,105 g de poliamida 6 (PA6), valor mássico definido após testes preliminares na extrusora, correspondendo a uma concentração inferior a 0,1 % p/p em relação à matriz de PS. Ao longo de uma medida, todos os parâmetros de processamento foram mantidos constantes. O PA6 encontrava-se disperso na matriz PS, sendo o seu desempenho de mistura afetado pelo perfil de rosca, particularmente os elementos de malaxagem, fixados na zona de mistura. A presença da segunda fase dispersa foi responsável pela dispersão da luz, que foi registrada em tempo

real enquanto a mistura passava pela matriz do tipo fenda. Os dados registrados corresponderam a curvas típicas de DTR.

Dando continuidade nas medições, a velocidade de rotação de rosca foi aumentada sequencialmente para o seu próximo valor e todo o procedimento de coleta de dados foi repetido. Depois que a velocidade de rotação de rosca mais alta foi avaliada (500 rpm), a velocidade foi reduzida ao valor inicial (100 rpm), a válvula em $L/D = 13$ fechada e a próxima válvula em $L/D = 14$ aberta. O detector óptico foi então deslocado para a próxima fenda, outros pulsos adicionados e todo o procedimento repetido novamente. Depois de se medir em todas as saídas ($L/D = 13$ até 16) e em todas as velocidades de rotação da rosca (de 100 a 500 rpm), a rosca foi removida da extrusora, os elementos que compunham o perfil retirados e limpos em um processo em banho de areia à quente e, após total limpeza tanto dos elementos como dos varões da extrusora, o segundo perfil de rosca foi montado e inserido na extrusora. Depois que o equilíbrio térmico foi alcançado, todo o conjunto de medições foi repetido mais uma vez. Por fim, repetia-se todo o procedimento de limpeza e remontagem para o terceiro perfil. Ao todo, pelo menos 120 curvas de DTR foram obtidas. Nos locais onde a rosca trabalhava parcialmente preenchida, como em $L/D = 13$, o material não flui continuamente pela fenda e a coleta de dados, em algumas condições, não pôde ser realizada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização reológica dos polímeros

Os experimentos foram conduzidos em dois tipos de reômetros, um capilar e um de placas paralelas, uma vez que os reômetros possuem faixas de taxas de cisalhamento distintas e que, juntos, se complementam, pois o reômetro capilar engloba taxas mais altas (de 10 s^{-1} até 1000 s^{-1}) e o reômetro de placas paralelas engloba taxas menores (de $0,01 \text{ s}^{-1}$ até 100 s^{-1}), de tal modo que a faixa de $0,01 \text{ s}^{-1}$ até 200 s^{-1} é totalmente analisada. O principal objetivo aqui foi avaliar o estado de ambos os polímeros no 'ponto de partida' de todas as medidas ópticas. Medidas no reômetro capilar para o PP não foram executadas. Com os dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento, pôde-se calcular ponto a ponto a razão de viscosidades (η_r) para os dois sistemas poliméricos. A razão de viscosidades entre os polímeros matriz (PS e PP) e o polímero fase dispersa (PA6) é tão importante quanto os valores de viscosidade intrínseca e também é mostrada na Fig. 4.1.

Para a sobreposição das medidas reológicas realizadas no reômetro de placas paralelas e no reômetro capilar foi necessário adotar um modelo teórico. Neste trabalho, escolheu-se o modelo de Carreau-Yasuda [98], dado pela Eq. 4.1.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\dot{\gamma}\lambda)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4.1)$$

onde η_0 é um valor constante para o primeiro platô Newtoniano (η em $\dot{\gamma}$ mais alto), η_{∞} é um valor constante para o segundo platô Newtoniano (η em $\dot{\gamma}$ mais baixo), a e λ são parâmetros relacionados à região de transição entre o primeiro platô e a região da lei das potências (onde η é uma função de $\dot{\gamma}$), sendo o primeiro relacionado à curvatura da região de transição e o segundo relacionado à taxa de cisalhamento em que a transição ocorre e, n é a inclinação da curva na região da lei das potências.

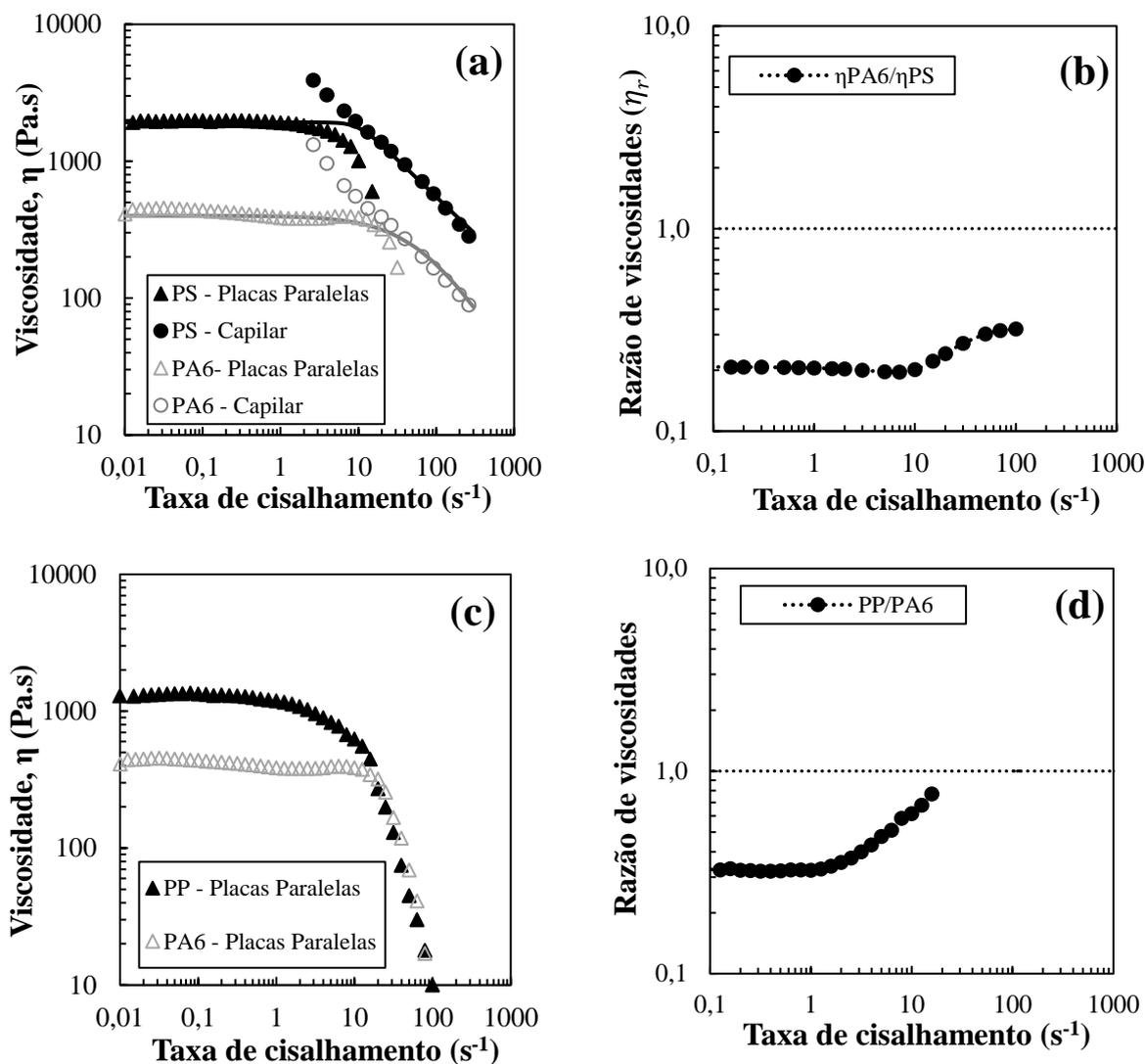


Figura 4.1 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento em 230 °C: (a) Curvas intrínsecas de PS e PA6, em que as linhas sólidas são as curvas obtidas com o modelo de Carreau-Yasuda, (b) Razão de viscosidades PA6/PS, (c) Curvas intrínsecas de PP e PA6 e (d) Razão de viscosidades PA6/PP

As Fig. 4.1(a) e 4.1(c) mostram as curvas de viscosidade para PS, PA6 e PP na temperatura de 230 °C. Para todos os polímeros, pôde-se observar um platô newtoniano até taxas de cisalhamento em torno de 1 s^{-1} para PP, 1,6 s^{-1} para PS e 15 s^{-1} para PA6, onde o comportamento pseudoplástico fica evidente com a viscosidade diminuindo com o aumento da taxa de cisalhamento. Isto ocorre, pois, com o aumento da taxa de cisalhamento, as cadeias moleculares do polímero tendem a se alinharem na direção de fluxo diminuindo sua

resistência, já que a quantidade de emaranhados é menor. Quanto maior esta taxa de cisalhamento, maior é a velocidade de desemaranhamento, dessa forma a resposta do polímero se dá pela diminuição da viscosidade [98].

Já as Fig. 4.1(b) e 4.1(d) mostram a relação entre a viscosidade de ambos os polímeros e é evidente que tanto o PS como o PP apresentam inicialmente uma viscosidade maior que o PA6, mas, com o aumento da taxa de cisalhamento, a queda em suas viscosidades é mais intensa resultando em um aumento da razão de viscosidades (η_r) que, para o caso do PP, chega a levar a razão de viscosidades para valores maiores que 1, pelo menos até que a queda na viscosidade do PA6 atinja um nível igualmente intenso o que resulta em uma razão de viscosidade próxima de 1 nas taxas de cisalhamento em torno de 100 s^{-1} . Por outro lado, após a queda do platô newtoniano do PA6 (em 15 s^{-1}), todos os polímeros apresentam viscosidades baixas em valores absolutos e a razão de viscosidade não é mais um fator relevante como era antes. Valores elevados de razão de viscosidade têm alguns impactos de acordo com pesquisas anteriores. Grace [60] destacou que existe uma faixa de valores de razão de viscosidade para a qual há quebra de partículas, sendo favorecida para valores próximos à unidade. Em baixas razões de viscosidade, como é o caso para ambas as misturas em baixas taxas de cisalhamento, a fase dispersa presente é alongada na direção da deformação, mas não necessariamente resultando em quebra, enquanto para altos valores, a matriz causa um baixo nível de deformação na partícula da fase dispersa, o que dificulta a quebra.

Ainda com os resultados obtidos de razão de viscosidade apresentados nas Fig. 4.1(b) foram calculados os valores de Ca_{crit} de acordo com as equações de Debruijn [64] (Eq. 2.34) para fluxos cisalhantes e Peters et al. [65] (Eq. 2.35) para fluxos elongacionais. A Tabela 4.1 mostra os valores obtidos de Ca_{crit} assim como simulações de máximos diâmetros de gotas da segunda fase polimérica para o rompimento (calculados pela Eq. 2.32 considerando $Ca = Ca_{crit}$ e os valores de tensão interfacial do PS de 27 mN.m^{-1} e do PA6 de $12,5 \text{ mN.m}^{-1}$ [104]) de acordo com algumas combinações de valores de energia interfacial e taxas de cisalhamento. Estes diâmetros foram calculados para os valores encontrados de razão de viscosidade PA6/PS.

Tabela 4.1 - Diâmetros máximos de gota para o rompimento em fluxos cisalhantes e fluxos elongacionais

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η_{PS}	η_{PA6}	Ca_{crit}	Ca_{crit}	$d_g(\mu m)$	$d_g(\mu m)$
	(Pa.s)	(Pa.s)	Debrujin [64]	Peters [65]	Debrujin	Peters
1	1923	398	0,512	0,222	7,19	3,11
5	1908	394	0,517	0,221	1,46	0,63
10	1750	387	0,514	0,221	0,79	0,34
30	1056	167	0,487	0,217	0,41	0,18
50	801	69	0,480	0,215	0,32	0,15
100	549	9	0,476	0,217	0,23	0,11
150	440	5	0,474	0,215	0,19	0,09
300	302	1	0,464	0,216	0,14	0,06

A Tabela 4.1 segue o proposto por Grace [60] que mostra uma maior facilidade de rompimento das gotas quando o sistema é sujeito a fluxos extensionais (elongacional). Isto é confirmado pelos menores valores de Ca_{crit} para este tipo de fluxo. A tabela também mostra o impacto do aumento da taxa de cisalhamento imposta que reduz consideravelmente a capacidade das gotas de fase dispersa em manterem sua integridade estrutural.

4.2 Caracterização térmica dos polímeros

A caracterização térmica para os dois polímeros semicristalinos utilizados neste trabalho, PA6 e PP, foi feita no DSC. Conforme é observado na Fig. 4.2, o PA6 é um polímero semicristalino com uma temperatura de fusão (T_m) bem definida em 220 °C, assim como o PP, com uma temperatura de fusão bem definida em 165 °C. Observa-se que a temperatura de cristalização (T_c) varia em um intervalo de temperatura mais amplo com a taxa de resfriamento estando na faixa de 160 - 180 °C para o PA6 e entre 110 - 120 °C para o PP.

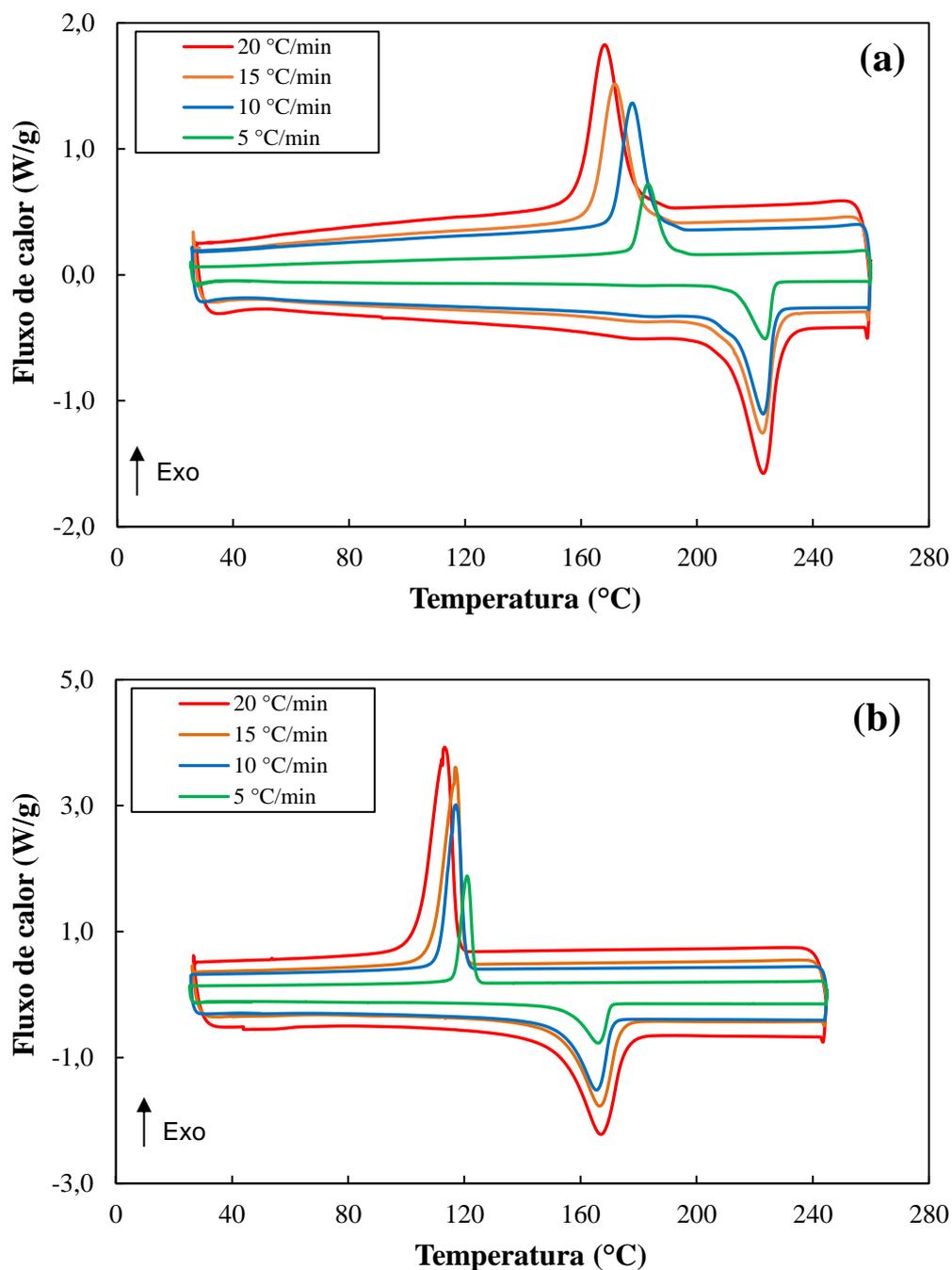


Figura 4.2 - Curvas de DSC para (a) poliamida 6 e (b) polipropileno nas taxas de resfriamento/aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min

A cristalinidade em polímeros é definida pela regularidade espacial que a cadeia polimérica apresenta. Altas forças secundárias também auxiliam na cristalização. Por outro lado, as temperaturas de transição definem a facilidade de mobilidade da cadeia polimérica, sendo: T_g para as cadeias da fase amorfa e

T_m para as cadeias da fase cristalina. Todos os fatores que aumentam as forças intermoleculares e a rigidez da cadeia aumentarão tanto T_g quanto T_m [105]. O efeito da taxa de resfriamento no comportamento térmico polimérico já é bem conhecido, sendo que, com um aumento na taxa de resfriamento e, conseqüentemente, uma diminuição no tempo dado para o relaxamento da estrutura do polímero, a partir de uma temperatura acima da fusão cristalina de um polímero semicristalino, há temperaturas de cristalização mais baixas e um pico de intensidade máxima mais deslocado para temperaturas mais baixas. Para a temperatura de fusão, o efeito da taxa de aquecimento imposta tem pouco impacto, como mostra a Fig. 4.2, na qual todas as temperaturas de fusão obtidas para as diferentes taxas estão próximas ao valor da literatura [97] de $T_m \sim 221$ °C (para PA6) e $T_m \sim 165$ °C (para PP).

4.3 Caracterização óptica no MOLP

Uma caracterização do comportamento óptico dos polímeros selecionados assim como das misturas poliméricas previamente preparadas de PS/PA6 e PP/PA6 foi feita em um microscópio óptico de luz polarizada. Para o PA6, uma análise do efeito de diferentes taxas de cisalhamento na sua cristalização induzida por fluxo não isotérmica também foi executada.

4.3.1 Testes preliminares no MOLP

Antes da execução das análises propostas no item 3.3.3, uma avaliação da qualidade do controle tanto de temperatura quanto de cisalhamento do MOLP foi feita com o intuito de reforçar a confiabilidade no equipamento e nos resultados obtidos. Para a aferição da temperatura, um termopar foi colocado em contato com as duas placas do CSS450 sem polímero e, partindo-se da temperatura de 250 °C, a temperatura foi reduzida até 50 °C nas taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min e, posteriormente, retornando-se para a temperatura de partida. Fig. 4.3 mostra as curvas para a temperatura teórica calculada (em linhas tracejadas) e a temperatura medida pelo termopar.

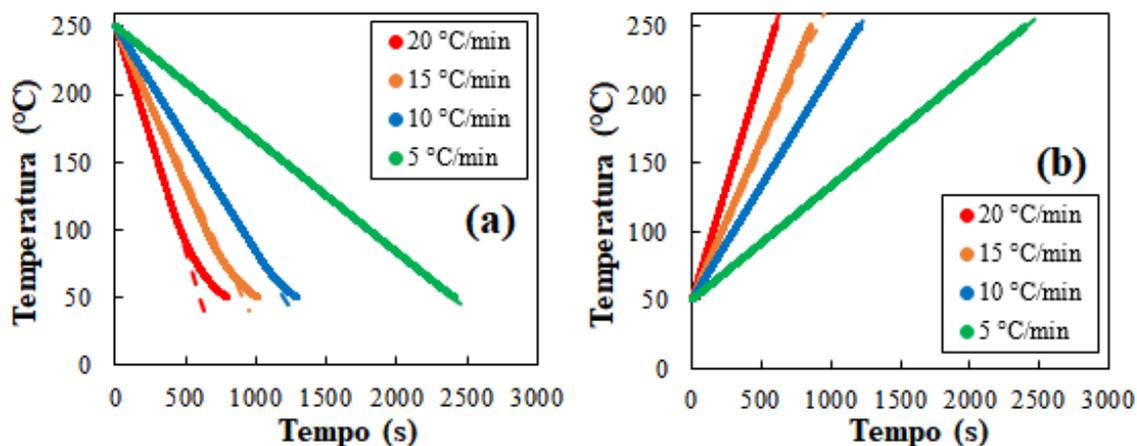


Figura 4.3 - Curvas de temperatura (°C) versus tempo (s) em resfriamento (a) e em aquecimento (b) nas taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min. Linhas tracejadas representam os valores teóricos e linhas cheias são os valores medidos

As temperaturas medidas com o termopar mostraram-se bem alinhadas com a curva calculada para cada taxa de resfriamento e de aquecimento. Para o aquecimento, houve uma equivalência em todas as taxas de forma muito precisa, já para o resfriamento, ficou evidente que o sistema CSS450 não consegue manter a taxa correta para temperaturas mais baixas, abaixo de 100 °C. Esse efeito é cada vez mais intenso com taxas de resfriamento mais rápidas.

Após as análises apresentadas na Fig. 4.3, o controle de temperatura do sistema Linkam foi testado na presença de polímero. Para tal, foi escolhido o poliestireno por não possuir transições térmicas na faixa de 250 °C até 150 °C (faixa de temperaturas que englobam as temperaturas das análises propostas no item 3.3.3). O procedimento experimental adotado foi: o PS foi adicionado ao sistema na placa inferior em uma temperatura de 250 °C, o termopar foi posicionado na massa polimérica aquecida e a placa superior do CSS450 colocada em contato com o polímero. Um período de 10 min foi esperado para estabilização da temperatura do termopar e, por fim, a temperatura foi reduzida em uma das quatro taxas de resfriamento de análise e, a cada redução de 5 °C, tomava-se nota do tempo. Fig. 4.4 mostra os resultados obtidos.

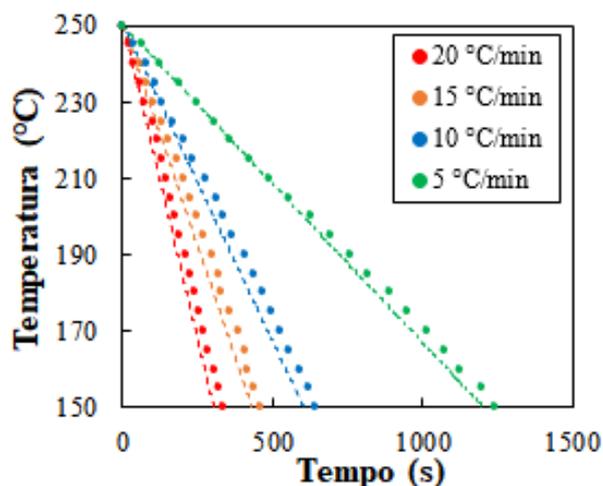


Figura 4.4 - Curva de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo (s) em resfriamento nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Linhas tracejadas representam os valores obtidos pelo CSS450 que seguem os valores teóricos para esta faixa de temperaturas

Com a presença do PS, fica evidente que o sistema CSS450 tem uma maior dificuldade em manter a taxa de resfriamento requisitada, de tal modo que a taxa aplicada é ligeiramente menor, resultando em tempos maiores para se alcançar certa temperatura que os valores teóricos. Com o aumento da taxa de resfriamento, este distanciamento da taxa real aplicada para a taxa teórica se intensifica, conforme é mostrado na Tabela 4.2. Porém, tal fator não foi considerado como ponto preocupante uma vez que estas diferenças ainda são de baixa magnitude.

Tabela 4.2 - Taxas de resfriamento teórica em contraste com as taxas de resfriamento reais obtidas pelo termopar

#	1	2	3	4
Taxa de resfriamento teórica ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	5	10	15	20
Taxa de resfriamento real ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	4,84	9,35	13,17	17,95
Diferença entre as duas taxas	0,16	0,65	1,83	2,05

Para a aferição das taxas de cisalhamento, o tempo para se completar um ciclo de rotação da correia dentada ligada ao motor de passo responsável por

girar a placa inferior do CSS450 foi medido para várias velocidades de rotação e taxas de cisalhamento, medidas de acordo com a Eq. 3.5. Na Fig. 4.5 são mostrados os valores medidos em contraste com os valores calculados. De modo geral, houve uma boa correlação dos valores calculados com os obtidos com as velocidades de rotação encontradas, fato que demonstra uma boa confiabilidade no controle de cisalhamento do sistema Linkam CSS450. Vale destacar que, para este caso, não foi feita uma análise com a presença polimérica devido a necessidade de se estar com o sistema CSS450 aberto para se tomar nota dos valores experimentais, o que impossibilita a presença polimérica.

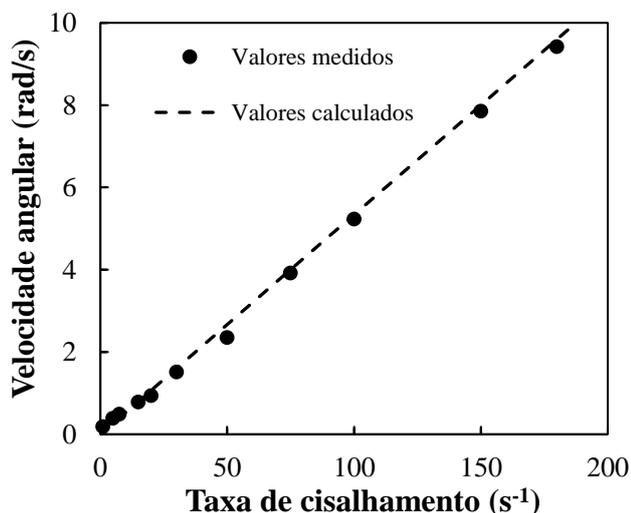


Figura 4.5 - Valores medidos e calculados de velocidade angular (rad/s) da placa inferior do CSS450 em função da taxa de cisalhamento (s^{-1})

4.3.2 Caracterização morfológica

Na Fig. 4.6 são apresentadas micrografias da mistura de PS/PA6 com 5,0 % p/p em concentração de PA6, tomadas em estado quiescente, ou seja, sem nenhum processo de cisalhamento, nas temperaturas de 230 °C, a maior temperatura de medição e 180 °C, a menor temperatura de medição e que já se situa abaixo da transição cristalina do PA6. Para se obter uma melhor resolução, foram utilizadas lentes de 20X.

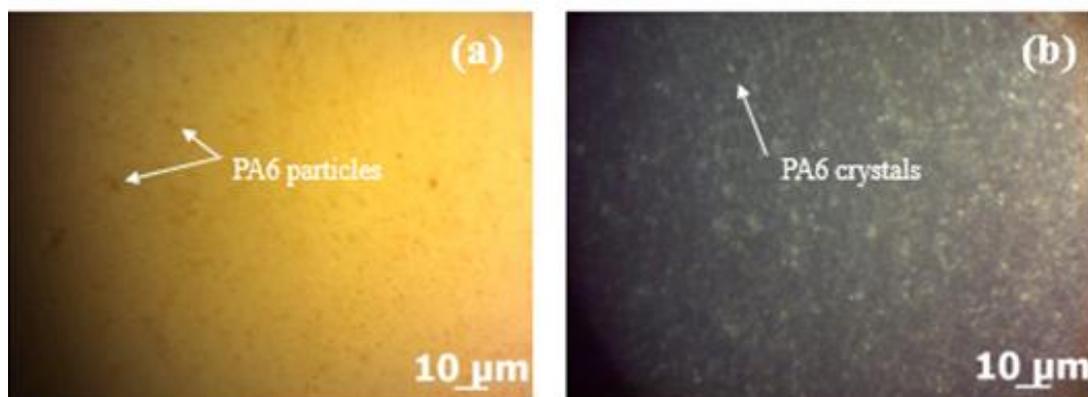


Figura 4.6 - Micrografias de PS/PA6 com 5,0 % p/p de PA6 nas temperaturas: (a) 230 °C e (b) 180 °C. Ampliação em 20X

Conforme mostrado na Fig. 4.6, devido à baixa viscosidade da fase dispersa e alta razão de viscosidades, era esperado um pequeno tamanho de partícula, com a matriz tendo um efeito considerável na fragmentação das partículas de PA6. Assim, a morfologia observada é composta por gotículas esféricas de PA6 dispersas na matriz de PS, sendo uma morfologia típica de blendas poliméricas imiscíveis (ver Fig. 2.18), na faixa submicrônica, porém, algumas partículas permaneceram na ordem do micron. A faixa de valores de tamanho de partícula foi condizente com os valores calculados e apresentados na Tabela 4.1 para condições quiescentes. Em contrapartida, tratando-se de birrefringência, o efeito óptico é ampliado apenas se alguma orientação residual ainda for efetiva.

4.3.3 Caracterização óptica isotérmica do PS

Após as etapas de caracterização térmica e reológica dos polímeros escolhidos, iniciou-se as medidas de caracterização óptica. Primeiramente, o sistema de detecção óptica foi utilizado na caracterização óptica do PS (N2560) e, posteriormente, foi também utilizado para se avaliar a influência da adição de uma segunda fase polimérica (PA6), em diferentes concentrações, na resposta óptica do PS através da mistura PS/PA6 previamente preparada (item 3.1.2). Os experimentos reo-ópticos foram conduzidos de acordo com o procedimento experimental (1) (item 3.3.3), em que, as medidas foram feitas em seis

temperaturas: 180, 190, 200, 210, 220 e 230 °C com um *gap* de 400 μm entre as placas CSS450. A Fig. 4.7 mostra as curvas obtidas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (I_N^B) em cada taxa de cisalhamento versus temperatura. As linhas tracejadas são o ajuste senoidal quadrático previsto pela Eq. 2.19.

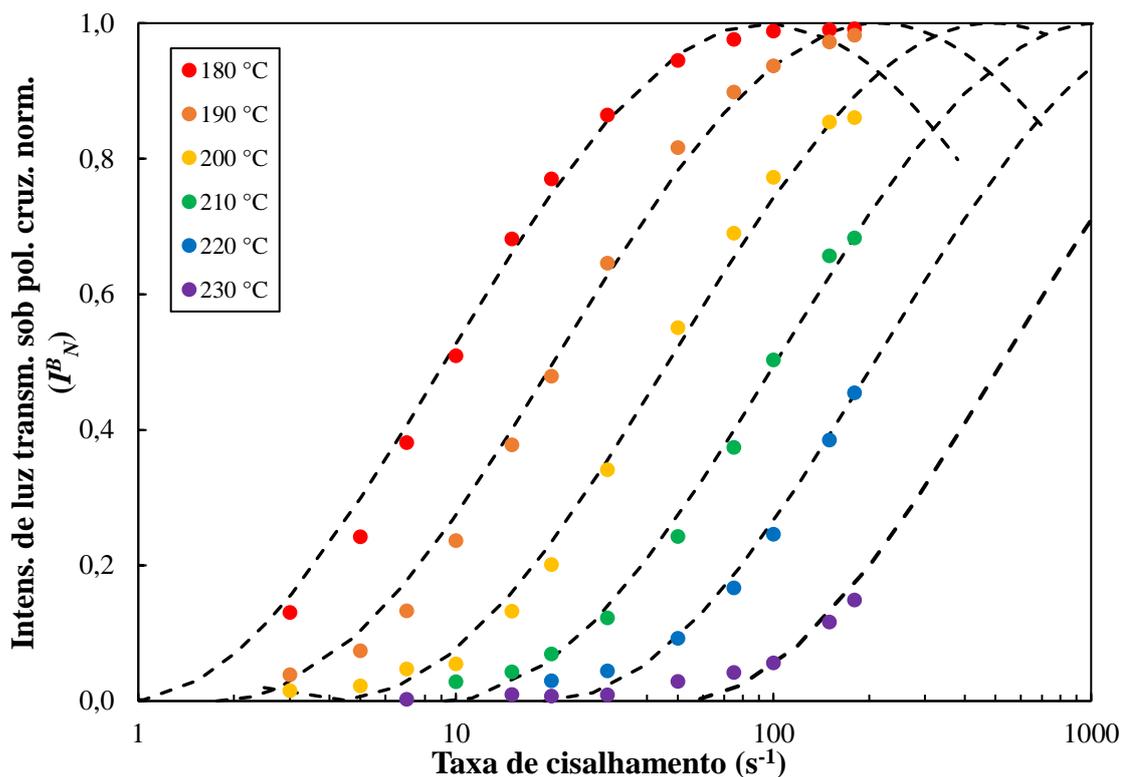


Figura 4.7 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (I_N^B) em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas (°C): 180, 190, 200, 210, 220 e 230, para o PS. Linhas tracejadas são as curvas calculadas pela lei de Malus

Os valores de I_N^B nas maiores temperaturas é consideravelmente menor do que os valores obtidos em 180 °C. A razão desta redução gradual com a temperatura é a alta redução na viscosidade que se reflete na orientação mais baixa das cadeias de polímero sob fluxo. Assim, mesmo medindo-se na maior taxa de cisalhamento aplicada sem que haja soltura da amostra nas placas de cisalhamento, o primeiro máximo de interferência luminosa ainda está longe de ser alcançado nas temperaturas mais altas avaliadas, embora o comportamento senoidal quadrático esteja presente. Em contrapartida, na temperatura de 180

°C, taxas de cisalhamento de até 75 s^{-1} já se tornam suficientes para que se atinja este máximo de interferência que caracteriza a metade da primeira ordem de acordo com a carta de Michel-Lévy (Fig. 2.8). E, vale destacar que tais valores são menores que a faixa de 100 s^{-1} normalmente alcançada em um processo de extrusão.

Um olhar crítico das curvas senoidais ajustadas nos pontos experimentais revela um bom ajuste para o PS. Este efeito é mais fácil de ser visto após o cálculo da birrefringência total, Δn , mostrada na Fig. 4.8. A partir dos valores encontrados para I^B_N , a diferença de caminho óptico pôde ser calculada pela Eq. 2.20. Segue-se que, sabendo que o intervalo entre as placas (*gap*) do microscópio (espessura da amostra, t) é de $400 \mu\text{m}$, a birrefringência pode ser calculada aplicando-se a Eq. 2.17.

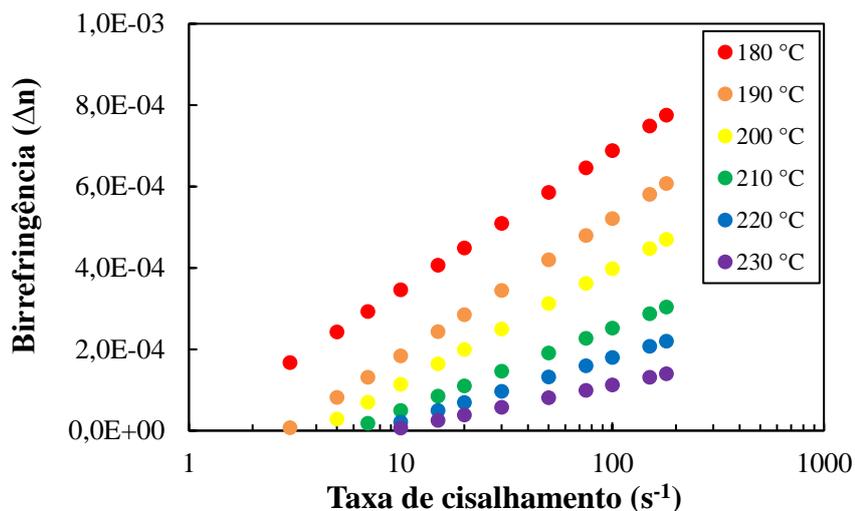


Figura 4.8 - Birrefringência (Δn) do PS em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas (°C): 180, 190, 200, 210, 220 e 230

Como a intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada é o resultado de todos os efeitos ópticos, a birrefringência calculada é a birrefringência total. Enquanto nenhuma taxa de cisalhamento é aplicada à amostra no estado fundido, as cadeias poliméricas estão em uma conformação aleatória, sendo opticamente isotrópicas e, portanto, não ocorre birrefringência, $\Delta n = 0$. Quando uma taxa de cisalhamento é aplicada, o gradiente de velocidade orientará as cadeias poliméricas na direção do fluxo caso a deformação da

cadeia seja mais rápida que seu relaxamento [106]. Isso acontece acima de uma taxa de cisalhamento crítica mínima, quando as cadeias começam a se desenrolar, causando anisotropia em seus índices de refração e levando a uma birrefringência mensurável. Para polímeros puros, o único tipo de birrefringência presente nestas condições é a birrefringência de fluxo, resultado da orientação das cadeias poliméricas. Como visto na Fig. 4.8, este efeito aumenta linearmente com o logaritmo da taxa de cisalhamento para a faixa de até 180 s^{-1} . Aqui, uma consequência interessante das curvas da Fig. 4.8 é a possibilidade de extrapolar as curvas lineares ajustadas para valores de taxa de cisalhamento com birrefringência zero que fornecem informações relacionadas ao tempo de relaxação de tensão das cadeias de PS. Este tempo de relaxação do PS, $\tau(t)$, é matematicamente obtido através do inverso do valor de taxa de cisalhamento encontrado ao se extrapolar as curvas de birrefringência.

Com este raciocínio, para todas as temperaturas experimentais, as curvas lineares ajustadas da Fig. 4.8 foram extrapoladas até zero para avaliar o tempo de relaxação. A Fig. 4.9 mostra os resultados, indicando que a relaxação de tensão das cadeias de PS é da ordem de 1,0 s em $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e segue um comportamento decrescente até atingir a marca de 0,1 s em $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessa temperatura, o tempo de relaxação é uma escala menor, reforçando a influência que a temperatura causa neste parâmetro.

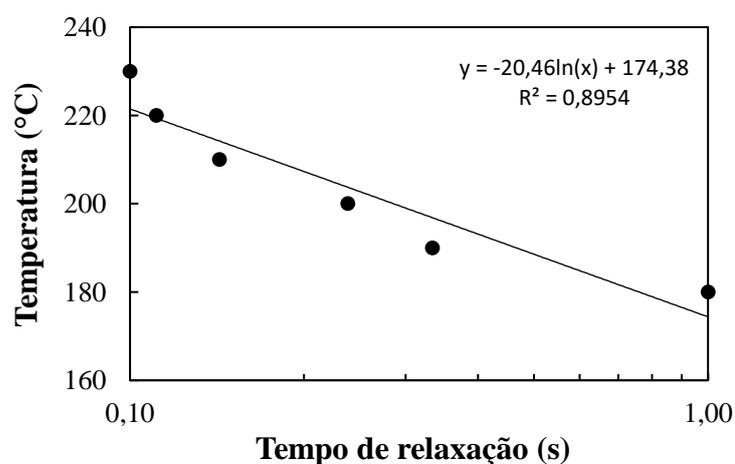


Figura 4.9 - Tempo (s) de relaxação em função da temperatura ($^\circ\text{C}$) para o PS

O espectro de tempo de relaxação obtido com o uso da técnica reo-óptica proposta está de acordo com trabalhos anteriores encontrados na literatura. Por exemplo, Vasconcelos et al. [100] obteve um tempo de relaxação da ordem de 1,0 s para um poliestireno puro na temperatura de 210 °C sob cisalhamento controlado. Já Caro et al. [107] mediram os espectros de relaxação de um poliestireno, uma poliamida 6 e uma mistura PS/PA6 80/20 na temperatura de 230 °C alcançando um tempo de relaxação de 0,19 s para o PS e 0,32 s para o PA6, um pouco acima em comparação com os resultados mostrados na Fig. 4.9.

O fenômeno da birrefringência também pode ser visto na Fig. 4.10, que mostra uma sequência de imagens de cores de interferência durante os experimentos de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para todas as temperaturas.

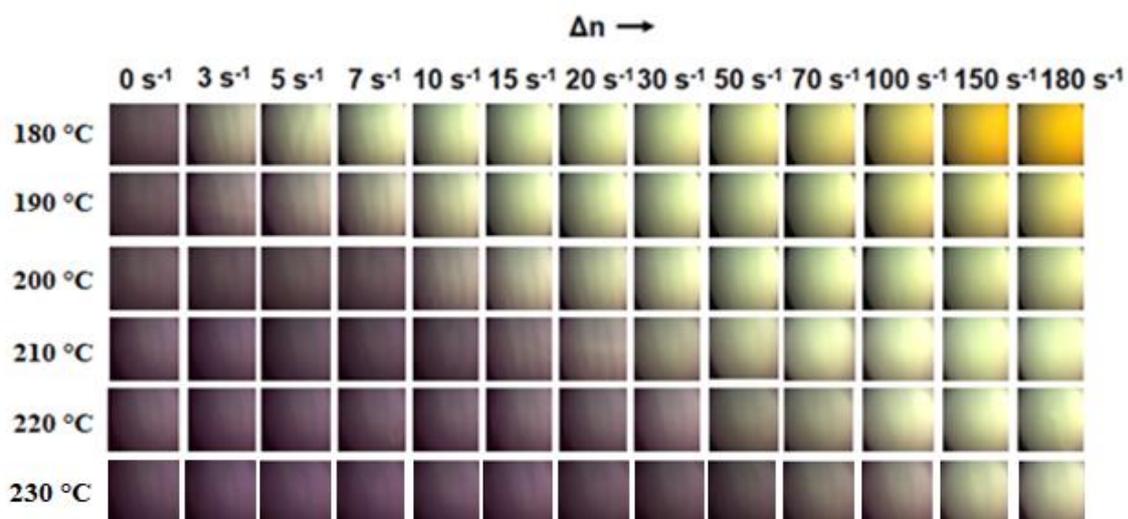


Figura 4.10 - Imagens coloridas de interferência em diferentes taxas de cisalhamento em função da temperatura (°C) para o PS. A cor muda dentro da primeira ordem na carta de cores de Michel-Lévy

O aumento da temperatura causou uma diminuição na intensidade da luz transmitida sob polarizadores cruzados, devido as mudanças na viscosidade do polímero, o que leva a uma conseqüente menor orientação das cadeias poliméricas, resultando em uma menor diferença de caminho óptico (OPD) e, conseqüentemente, em uma diminuição na resposta de birrefringência. Assim, a cor das amostras nas temperaturas mais altas é vista mais próxima do preto (Δn

= 0), por outro lado, com o aumento da taxa de cisalhamento imposta em cada temperatura, a cor da amostra passa do preto ($\Delta n = 0$), passando por um amarelo típico da metade da primeira ordem ($OPD = 275 \text{ nm}$) e terminando com uma intensidade mais clara, seguindo a carta de cores de Michel-Lévy [23].

4.3.4 Caracterização óptica isotérmica do PS/PA6

Uma vez caracterizada a resposta óptica do polímero matriz (PS), primeira etapa proposta de caracterização óptica neste trabalho, partiu-se para a caracterização do efeito da presença do PA6 no sistema. Para tal objetivo, as misturas previamente preparadas de PS/PA6 e descritas no item 3.1.2 foram utilizadas.

Na Fig. 4.11 são vistas as curvas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (I^B_N) em função da taxa de cisalhamento em cada temperatura para PS/PA6 com 0,2 %, 0,3 % e 0,4 % p/p de concentração de PA6. A presença da fase dispersa gerou uma atenuação da intensidade de luz transmitida devido aos efeitos de espalhamento da luz, ou seja, as misturas poliméricas diluídas apresentaram variações em suas respostas ópticas. A presença da segunda fase reduziu a birrefringência gradativamente, sendo as amostras com 0,4 % de PA6 aquelas que apresentaram menor sinal. Com o aumento progressivo da temperatura de 180 °C para 220 °C, a influência da segunda fase é diminuída, sendo quase irrelevante para as temperaturas mais altas avaliadas neste trabalho.

A Fig. 4.11 também mostra uma diferença de sinal de birrefringência entre a matriz e a fase dispersa, pois o poliestireno tem uma reconhecida birrefringência intrínseca negativa [108] (ver Tabela 2.1) e a contribuição das poliamidas, em termos de birrefringência de forma com as partículas alongadas via cisalhamento, é de caráter positivo.

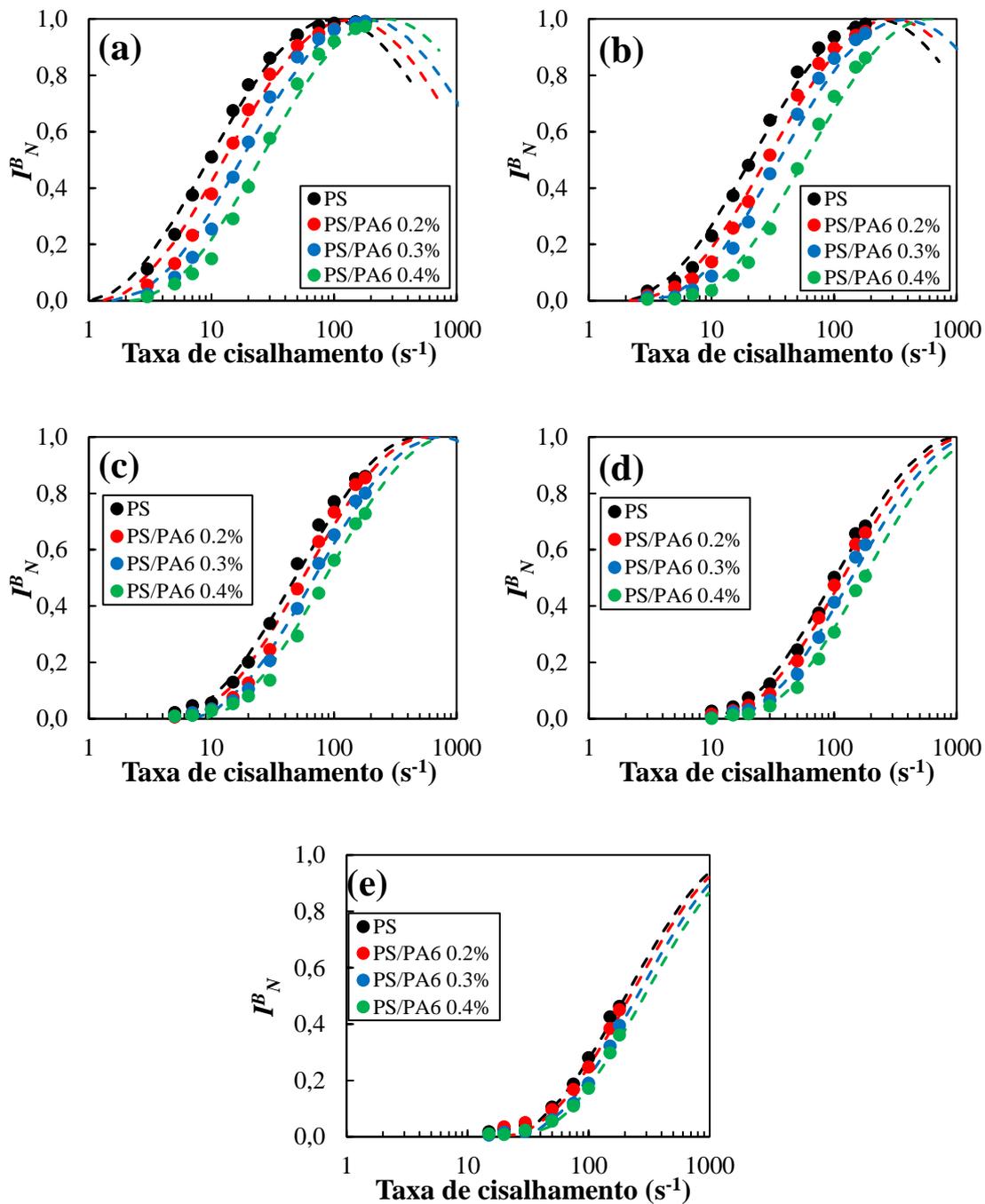


Figura 4.11 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (I_N^B) de PS/PA6 em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas ($^{\circ}\text{C}$): (a) 180, (b) 190, (c) 200, (d) 210 e (e) 220. As curvas PS também foram plotadas para questões de comparação

Repetindo-se o mesmo procedimento empregado para o PS, a partir dos valores de I_N^B , a diferença de caminho óptico foi novamente calculada pela Eq.

2.20 e a birrefringência calculada aplicando-se a Eq. 2.17. A Fig. 4.12 mostra a birrefringência calculada para o PS e PS com 0,2 %, 0,3 % e 0,4 % de PA6 em função da taxa de cisalhamento para todas as temperaturas avaliadas.

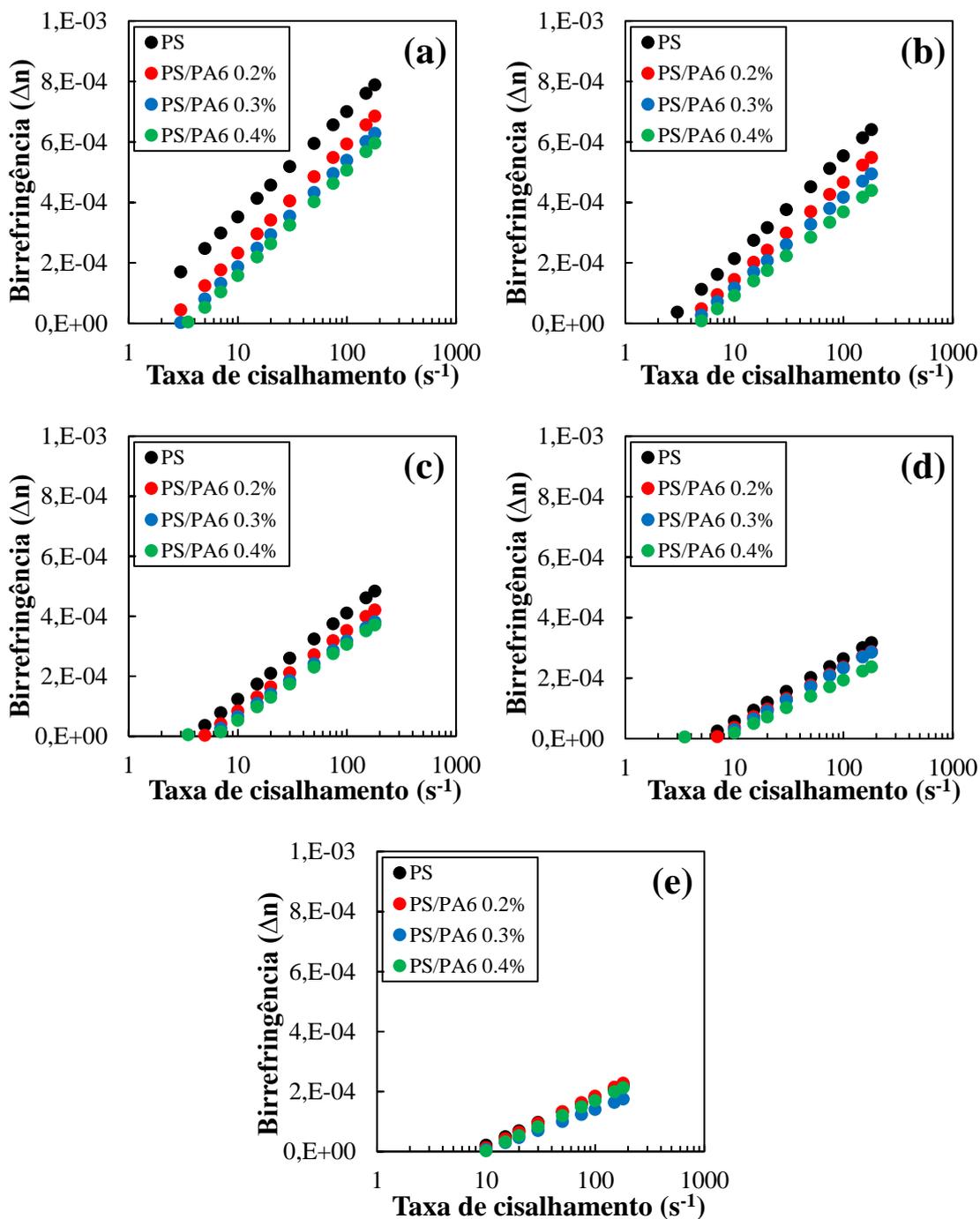


Figura 4.12 - Birrefringência de PS/PA6 (derivada das curvas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada) em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas ($^{\circ}C$): (a) 180, (b) 190, (c) 200, (d) 210 e (e) 220

Semelhante aos resultados da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada apresentados anteriormente na Fig. 4.11, o aumento gradual da temperatura reduz a intensidade do sinal até valores próximos de zero, o que caracteriza a ausência de birrefringência ($\Delta n = 0$).

4.3.5 Caracterização óptica não isotérmica quiescente

Primeiramente, as medidas ópticas de cristalização do PA6 foram feitas de forma quiescente, i.e., sem a imposição de cisalhamento. No sistema CSS450, a cristalização da poliamida 6 foi avaliada conforme procedimento experimental (2) (item 3.3.3), em que, a partir de 230 °C, as amostras foram resfriadas até 100 °C com as mesmas taxas impostas nas corridas de DSC até a completa cristalização, quando o sinal se estabiliza. E, posteriormente, para um completo entendimento das transições térmicas do polímero, após o resfriamento, as amostras foram aquecidas até 245 °C e suas temperaturas de fusão também foram avaliadas. A Fig. 4.13 mostra as curvas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada (Eq. 2.21) versus temperatura para (a) T_c e (b) T_m .

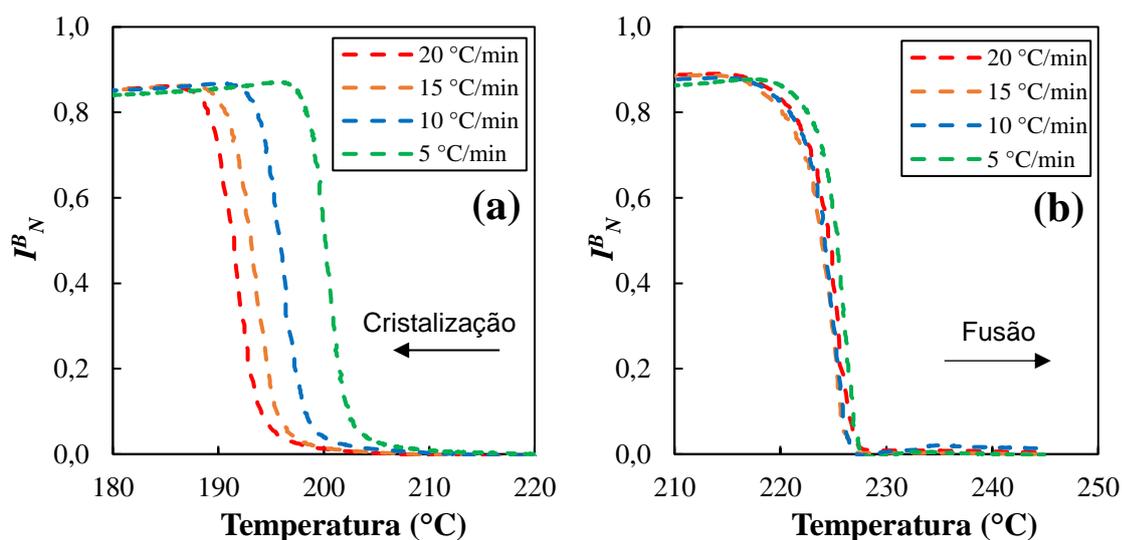


Figura 4.13 - Evolução das temperaturas de (a) cristalização e (b) fusão por caracterização óptica para PA6 puro nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min

A Tabela 4.3 mostra os valores médios das temperaturas de cristalização e fusão para cada taxa de resfriamento/aquecimento, bem como as temperaturas inicial e final de seus respectivos picos térmicos, tomados a partir das Fig. 4.2 e 4.13.

Tabela 4.3 - Valores de início e final de pico e valores médios de temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) do PA6 medidas por DSC e pela caracterização óptica em diferentes taxas de resfriamento/aquecimento

#	Caracterização óptica				DSC			
	T_c	$\overline{T_c}$	T_m	$\overline{T_m}$	T_c	$\overline{T_c}$	T_m	$\overline{T_m}$
20 °C/min	187-198	192,5	215-226	220,5	151-191	168,5	200-238	222,2
15 °C/min	188-201	194,5	215-227	220,8	157-195	171,7	201-234	222,5
10 °C/min	189-204	196,8	216-227	221,9	167-196	178,3	202-231	222,8
5 °C/min	196-208	201,8	217-228	222,3	176-198	183,2	207-230	223,6

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.3, os valores médios obtidos para as temperaturas de fusão foram praticamente os mesmos para ambas as técnicas, seja nas corridas de DSC ou pelas respostas ópticas. Este resultado valida o bom controle de temperatura do sistema Linkam, considerando uma tolerância de 2 °C. Por outro lado, as temperaturas de cristalização foram bastante diferentes quando se compara as duas técnicas, com uma diferença média entre 20 - 25 °C. As medidas ópticas mostraram valores mais altos de temperaturas de cristalização, o que indica que o processo de cristalização começa reorientando curtos segmentos de cadeia que ainda não estão formando uma fase cristalina organizada e, portanto, não cria um processo exotérmico. Posteriormente, quando os segmentos já estão próximos, eles finalizam sua orientação local para produzir uma fase cristalina ordenada,

liberando o excesso de calor, mostrando o processo exotérmico tradicional. A partir da detecção óptica, realizada através da medida de birrefringência, percebe-se o processo de rearranjo inicial antes daquele detectado via DSC. Sendo que este processo ocorre em uma curta faixa de temperatura de 10 °C.

A Fig. 4.14 mostra as curvas de Ozawa (Eq. 2.41) calculadas de acordo com os resultados obtidos na Fig. 4.13(a) para as temperaturas de 194, 196, 198 e 200 °C. Como não houve variações no sinal medido ao longo do processo de aquecimento, apenas as curvas de resfriamento são mostradas.

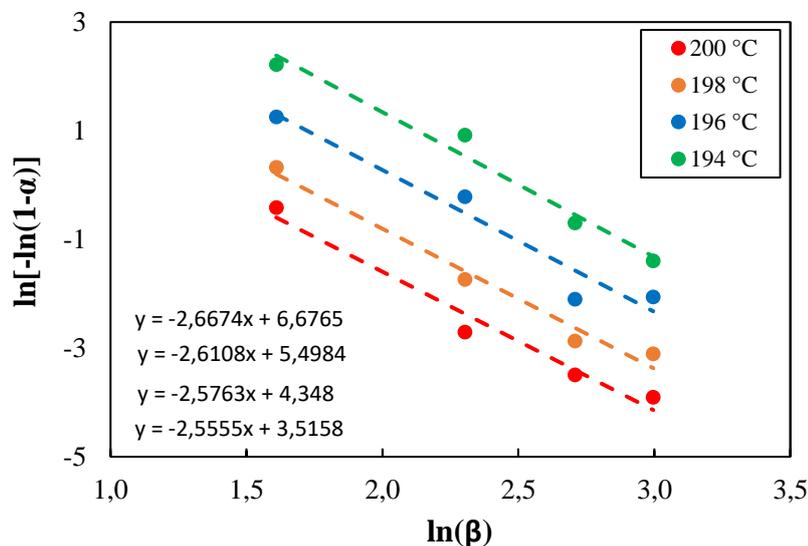


Figura 4.14 - Análise cinética da cristalização do PA6 com as taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min nas temperaturas de 194, 196, 198 e 200 °C

Conforme previsto pelo modelo de Ozawa, foi encontrada uma relação linear entre $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ e $\ln\beta$ em temperatura constante, fato que reforça o bom uso desse método nas curvas obtidas, uma vez que o mesmo só é válido em sistemas que têm essa dependência linear [96]. Analisando a Fig. 4.14, um único regime cinético pode ser claramente identificado para todas as temperaturas, pois a inclinação das curvas, i.e., o expoente m é praticamente o mesmo para todas as temperaturas, figurando na faixa de 2,6. Como esperado, o parâmetro $\chi(T)$ de Ozawa aumenta com a diminuição da temperatura, indicando uma taxa de cristalização geral rápida e também relacionada à tendência observada para a cristalização em condições isotérmicas [109].

Assim como já realizado anteriormente, as imagens de cores de interferência foram coletadas ao longo das medidas pela câmera acoplada no MOLP e estão mostradas na Fig. 4.15. A diminuição da temperatura causou um aumento na intensidade da luz transmitida sob polarizadores cruzados, devido à cristalização e, conseqüentemente, maior orientação e densificação das cadeias poliméricas, o que levou a uma maior diferença de caminho óptico e a um aumento da birrefringência. Assim, a cor da amostra vista durante o experimento vai do preto ($\Delta n = 0$), passando por um amarelo típico da meia primeira ordem (OPD = 275 nm), seguindo a cartela de cores de interferência de Michel-Lévy.

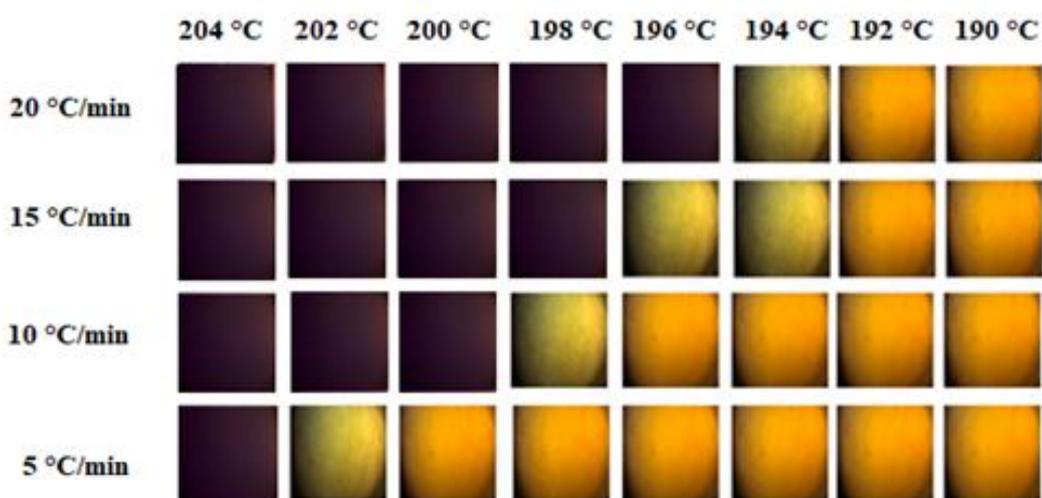


Figura 4.15 - Imagens coloridas de interferência em função da temperatura (°C) para o PA6 em diferentes taxas de resfriamento. A cor muda dentro da primeira ordem na carta de cores de Michel-Lévy

Comparando as fotos da Fig. 4.15 com os dados apresentados na Tabela 4.3, observa-se que as temperaturas em que a intensidade luminosa muda de preto para amarelo são as mesmas que os valores médios de temperatura de cristalização obtidos com o detector reo-óptico. Em uma fusão polimérica quiescente não há orientação, portanto, as cadeias poliméricas estão em uma conformação aleatória e são opticamente isotrópicas. Por outro lado, a redução de temperatura e eventual cristalização leva à orientação da estrutura, sendo uma anisotropia óptica provocada, em outras palavras, birrefringência é gerada.

Também seguindo o procedimento experimental (2), a transição cristalina foi medida através da resposta óptica do PA6 na matriz de PP (com a segunda fase a 5,0 % p/p). A Fig. 4.16 mostra as curvas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada para diferentes temperaturas e taxas de cisalhamento. A presença de polipropileno como matriz polimérica reduz consideravelmente a resposta óptica do PA6, embora, considerando a presença da segunda fase a 5,0 % p/p, a intensidade da luz transmitida relacionado com a fase dispersa ainda é considerável, o que reforça a sensibilidade da técnica óptica de caracterização. Com a ausência de cisalhamento, a morfologia da parte cristalizada pode ser descrita como esferulítica para todas as medidas.

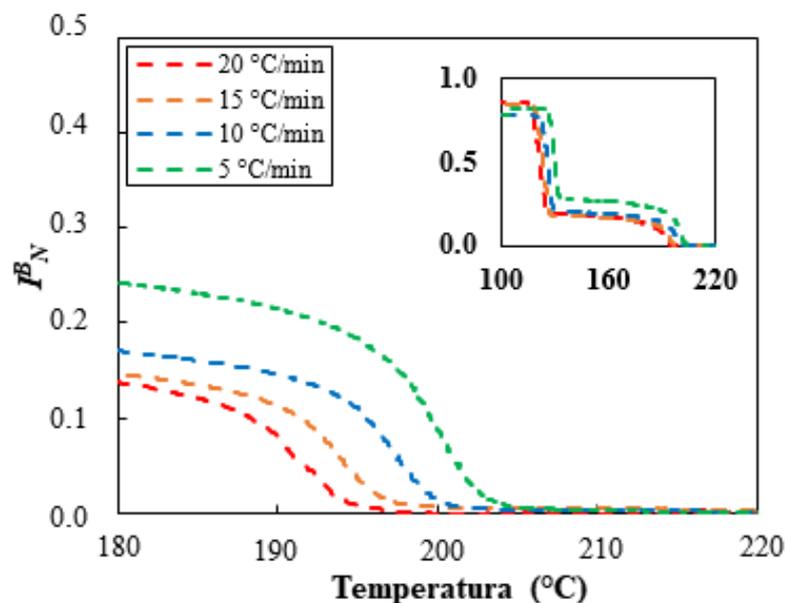


Figura 4.16 - Evolução da conversão de cristalização por caracterização óptica para PA6 dispersa em matriz de PP nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min. No canto superior do gráfico estão as curvas de resfriamento completas, que incluem a cristalização do PP

Outro ponto a ser destacado na Fig. 4.16 é o aumento contínuo do sinal óptico mesmo em temperaturas onde a cristalização do PA6, em tese, já havia terminado. Como mencionado anteriormente, a birrefringência é muito sensível à orientação da cadeia polimérica e, portanto, pode detectar reorientação nos segmentos de cadeias fundidas de PP, particularmente aqueles próximos à

interface PP/PA6, que podem estar sujeitos a alguma restrição de conformação e/ou efeito epitaxial.

O efeito da taxa de resfriamento é semelhante ao apontado na Fig. 4.13, com maiores valores de T_c para menores taxas de resfriamento. A diminuição da taxa de resfriamento permite uma melhor acomodação das cadeias poliméricas, o que antecipa o início da cristalização, em outras palavras, faz a cristalização ocorrer em temperaturas mais altas.

A Fig. 4.17 mostra a influência da matriz de PP nas temperaturas de cristalização do PA6. Em geral, a temperatura inicial de cristalização da poliamida 6 foi 5 °C menor com a presença da poliolefina. Tais resultados estão relacionados à dificuldade de organização espacial imposta pelas cadeias de polipropileno, sendo necessária uma redução de temperatura para que as cadeias de poliamida 6 iniciem o processo de cristalização.

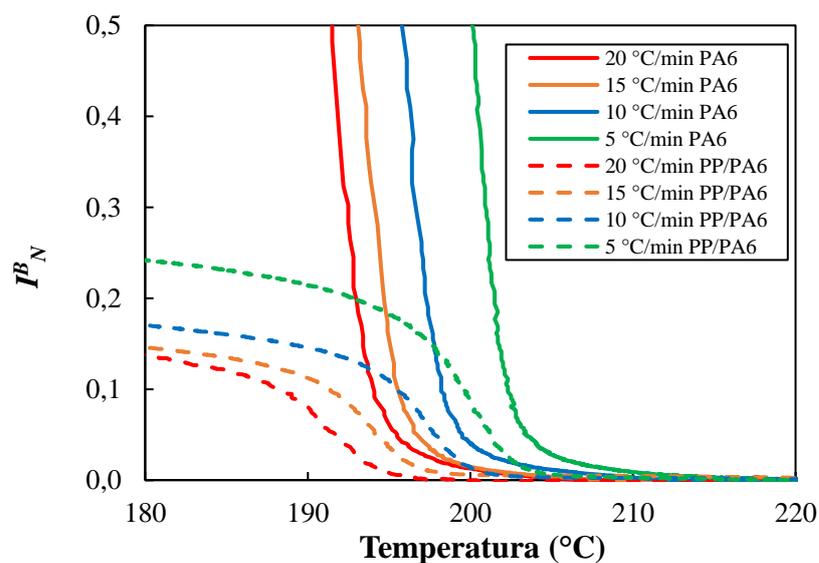


Figura 4.17 - Perfil de cristalização de PA6 puro e misturado em matriz polimérica de PP nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min

A Fig. 4.18 mostra as curvas de Ozawa calculadas de acordo com os resultados da Fig. 4.16 para as temperaturas de 194, 196, 198 e 200 °C. Na análise de Ozawa, o expoente m , a inclinação das curvas, é assumido como constante e independente da temperatura, que de fato é o que os dados mostram, sendo 2,6 para o PA6 puro. Quando sua cristalização ocorre na

presença da matriz de PP o coeficiente m cai para 2,0, indicando uma menor velocidade de crescimento cristalino. Bianchi et al. [110] descreveram que um valor de m de 2 indica um crescimento dos cristais de modo esporádico e na forma esferulítica.

A Fig. 4.18 também mostra que os valores obtidos de $\chi(T)$ são menores indicando menores taxas de cristalização de PA6 na presença de PP. A redução de ambos os parâmetros de Ozawa, diretamente relacionados com a taxa de crescimento e a taxa de cristalização, era esperada com a presença de outro polímero, uma vez que possuem velocidades e evoluções morfológicas diferentes, o que resulta em competição entre eles de tal modo que a cristalização individual do PA6 é impactada negativamente.

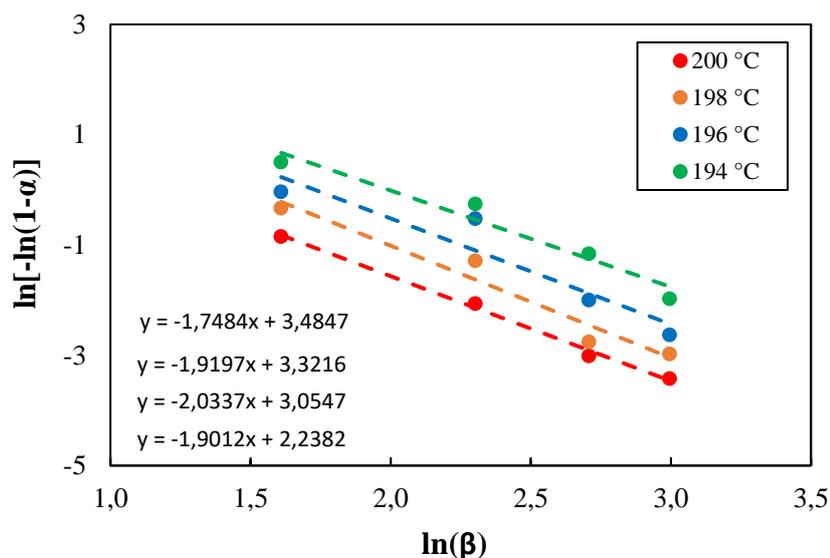


Figura 4.18 - Análise cinética da cristalização do PA6 em matriz de PP nas taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min nas temperaturas de 194, 196, 198 e 200 °C

A sequência de imagens das cores de interferência obtidas pela câmera acoplada no MOLP para PP/PA6 é mostrada na Fig. 4.19. Analisando as imagens, observa-se a mudança em todas as taxas de resfriamento de uma intensidade mais escura ($\Delta n = 0$) para uma intensidade mais clara resultante da nucleação e crescimento de vários cristais. Esse brilho se inicia com a formação dos cristais e se intensifica com a redução da temperatura. Para taxas de

resfriamento mais lentas, a formação do cristal começa em temperaturas mais altas e fornece mais tempo para nucleação e crescimento do cristal.

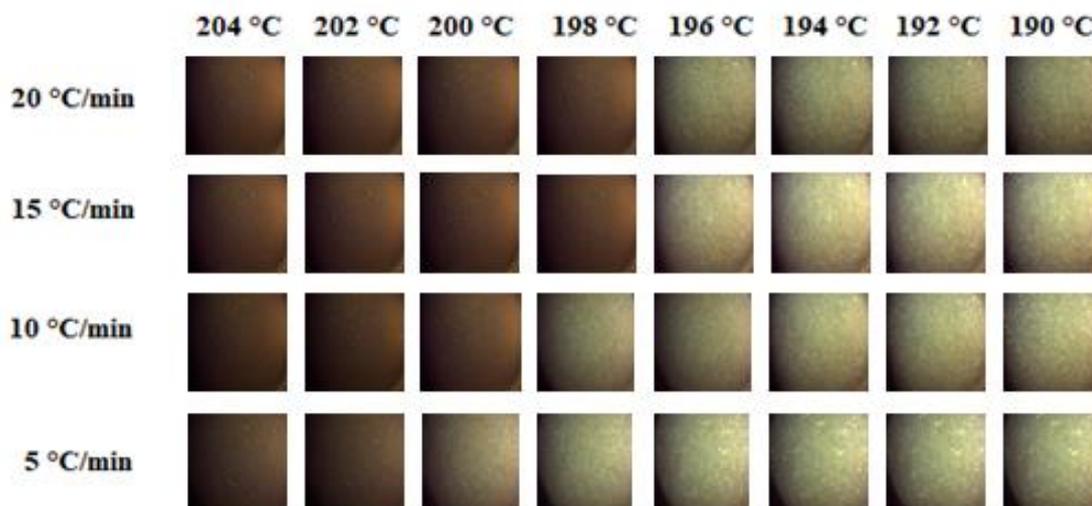


Figura 4.19 - Imagens coloridas de interferência em função da temperatura (°C) para PP/PA6 em diferentes taxas de resfriamento. A cor muda dentro da primeira ordem na carta de cores de Michel-Lévy

4.3.6 Caracterização óptica não isotérmica sob fluxo cisalhante

Após os estudos de cristalização quiescente partiu-se para a próxima etapa que consistiu em incluir o fluxo cisalhante como uma das variáveis a ser analisada, caracterizando-se medidas de cristalização induzida por fluxo (FIC). A Fig. 4.20 mostra o efeito do PP na T_c do PA6. O procedimento experimental (3) (item 3.3.3) foi implementado, com as amostras, partindo-se de 230 °C, resfriadas na presença de taxas de cisalhamento até o início da cristalização do PA6, quando o cisalhamento foi cessado e a cristalização continuou quiescente. Foram usadas amostras de PP/PA6 com 5,0 % p/p da segunda fase dispersa.

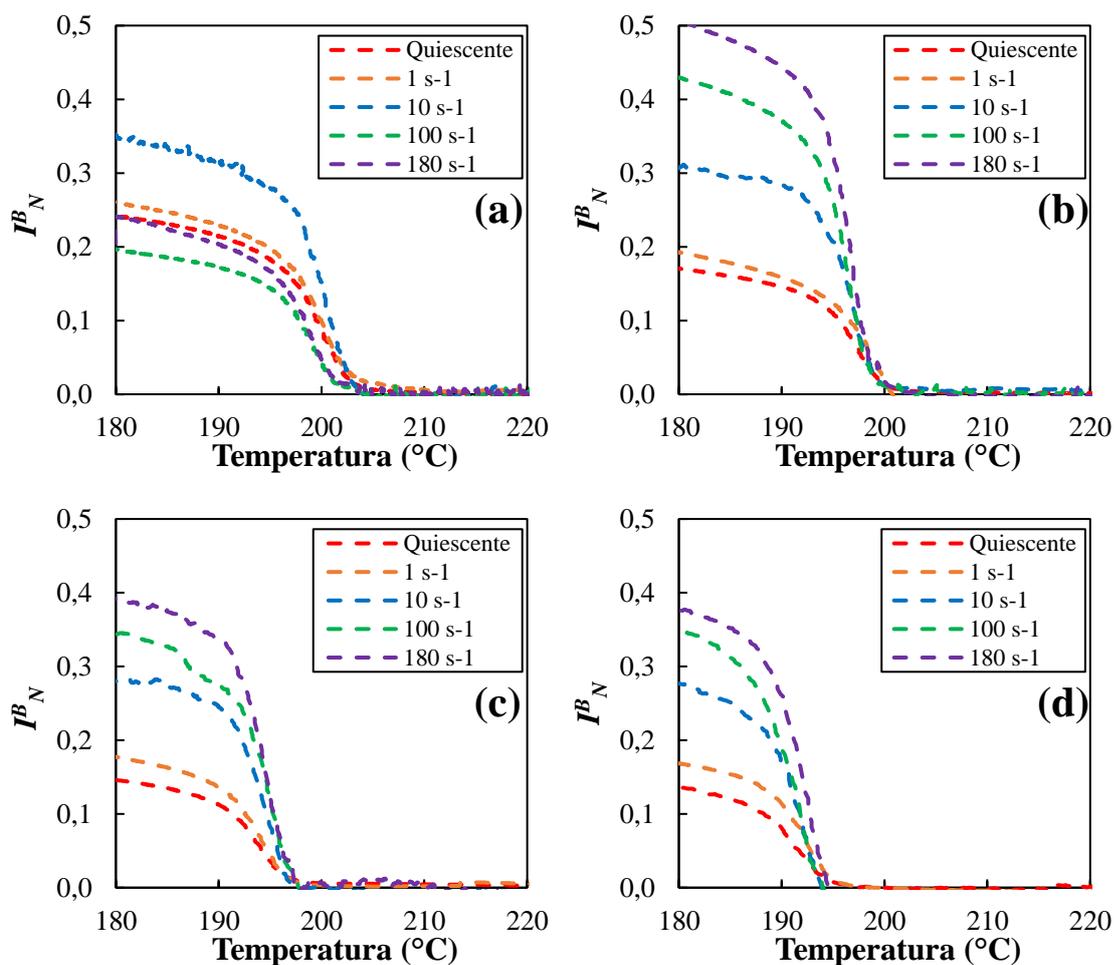


Figura 4.20 - Evolução da cristalização por caracterização reo-óptica para poliamida 6 em matriz de PP nas taxas de resfriamento de: (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min, (c) 15 °C/min e (d) 20 °C/min. Taxas de cisalhamento de 1 s⁻¹, 10 s⁻¹, 100 s⁻¹ e 180 s⁻¹ foram utilizadas até o início da cristalização do PA6

Primeiramente, vale justificar a escolha da temperatura de 180 °C como condição final para esta etapa do estudo que foi feita com base nos resultados anteriores mostrados na Fig. 4.13. Tais resultados mostraram que para todas as taxas de resfriamento, a cristalização do PA6 já havia terminado na temperatura citada. Além disso, 180 °C é uma temperatura intermediária, acima da T_c do PP e abaixo da T_c do PA6, permitindo que a coleta do sinal seja apenas relacionada à cristalização do PA6.

Analisando a Fig. 4.20, tem-se que a presença do cisalhamento aplicado antes do início da cristalização do PA6 ainda o afeta, mesmo que não intensamente. Para a menor taxa de cisalhamento aplicada da ordem de 1 s⁻¹,

T_c é ligeiramente deslocada para valores mais elevados em comparação com a curva cristalizada quiescente em todas as taxas de resfriamento usadas.

Para as taxas de cisalhamento de 100 s^{-1} e 180 s^{-1} , há um deslocamento da temperatura de cristalização para temperaturas mais altas, porém, esse deslocamento não é significativo, sendo menos relevante com o aumento da velocidade de resfriamento, tendo seu mínimo efeito ao se aplicar a taxa de resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. O baixo efeito de orientação das cadeias pode ser interpretado como uma consequência do rápido relaxamento das cadeias de PP que formam a matriz polimérica, que não consegue transferir tensão suficiente para deformar as cadeias poliméricas de PA6 e, assim, influenciar sua cristalização. Além disso, através das medidas de viscosidade e dos valores de MVR pode-se sugerir que as cadeias de PA6 possuem baixo peso molecular, apresentando viscosidade de fusão muito baixa (ver Fig. 4.1) o que também não contribuirá e assim, mesmo com a aplicação de altas taxas de cisalhamento, a orientação das cadeias poliméricas após a parada do cisalhamento é levemente afetada.

Ao se interromper o cisalhamento no início do processo de cristalização, deve-se levar em conta o parâmetro t_q (*quenching time*), que é o tempo de congelamento da morfologia por cristalização ou solidificação da fase dispersa. Pelas curvas da Fig. 4.20, as diferenças de intensidade de sinal para cada taxa de cisalhamento mostram que ainda há alguma influência do cisalhamento na morfologia resultante, mostrando que t_q é baixo o suficiente para que a cristalização induzida pelo cisalhamento seja preservada mesmo após a remoção do cisalhamento.

Comparando o sinal óptico das curvas da Fig. 4.20 com as da Fig. 4.16, foi verificado um aumento nos valores absolutos indicando o impacto do cisalhamento nos níveis de cristalização do PA6. Há também um aumento da FIC à medida que a taxa de resfriamento é reduzida. Este fenômeno está ligado à melhor capacidade de relaxação das cadeias poliméricas em taxas de resfriamento mais lentas. No entanto, esta tendência é contrariada na condição de resfriamento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ com taxas de cisalhamento de 100 s^{-1} e 180 s^{-1} . Para estes casos, há uma piora no surgimento e desenvolvimento da

cristalização do PA6, possivelmente devido ao longo tempo de exposição dos polímeros a temperaturas elevadas o que poderia levar à degradação do sistema polimérico. O tempo em cisalhamento das amostras nesta condição de resfriamento é bem maior que em 20 °C/min, sendo um fator que em conjunto com temperatura poderia resultar em desgaste da amostra e em valores absolutos mais baixos de intensidade de luz transmitida com polarização cruzada, contrariando a tendência de aumento do sinal iniciado na taxa de 20 °C/min e mantida para as taxas de 15 °C/min e 10 °C/min.

Para melhor estabelecer os efeitos do cisalhamento na cristalização resultante, micrografias foram tiradas na temperatura de 180 °C e são mostradas na Fig. 4.21. As micrografias representam a morfologia final para cada medida apresentada na Fig. 4.20.

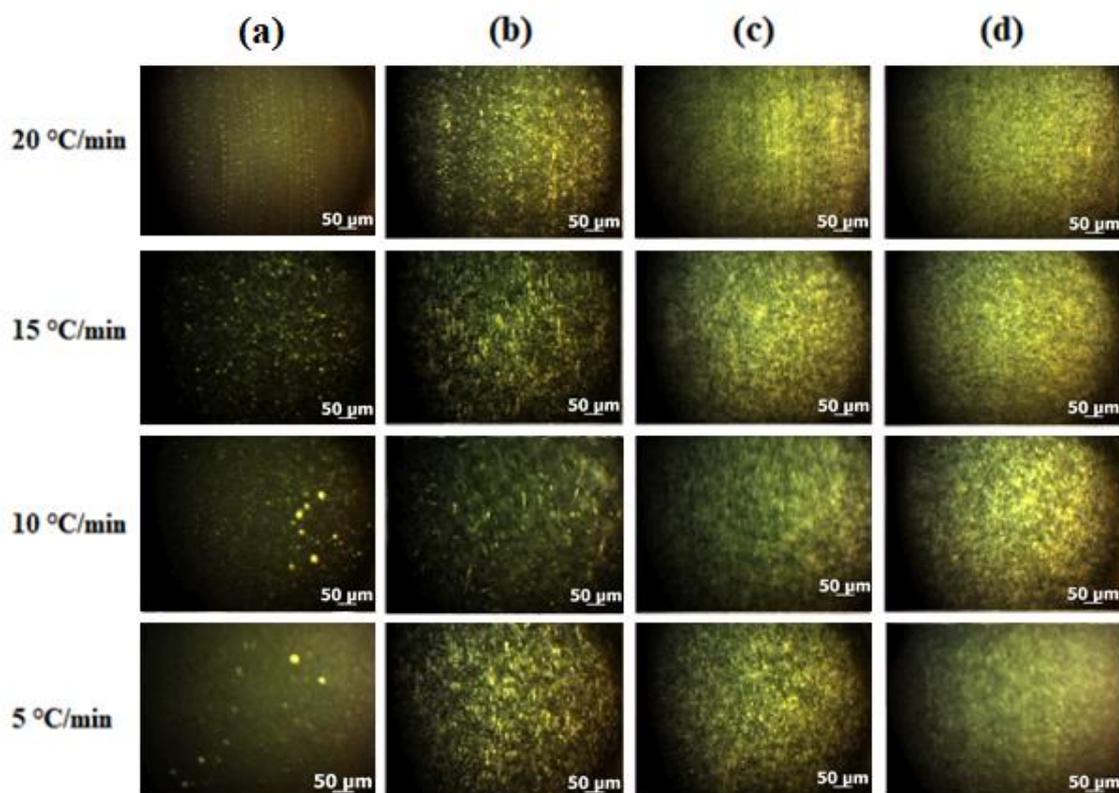


Figura 4.21 - Micrografias de PP/PA6 em 180 °C em função das taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min e taxas de cisalhamento: (a) 1 s⁻¹, (b) 10 s⁻¹, (c) 100 s⁻¹ e (d) 180 s⁻¹. Após aplicação do procedimento experimental (3)

Para a taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , observa-se um aumento no tamanho das partículas de PA6 com a redução da taxa de resfriamento. Na taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, as partículas estão na faixa do sub micron, ao contrário da taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em que podem ser encontradas partículas na faixa de $20 \text{ }\mu\text{m}$, apesar de não serem a maioria. As micrografias comprovam que altas taxas de cisalhamento, como as obtidas em processos industriais, não são obrigatórias para a formação de morfologias alongadas, uma vez que tais estruturas são obtidas com 10 s^{-1} , ainda aquém das taxas utilizadas em extrusoras, ou seja, mesmo com a aplicação de baixas taxas de cisalhamento, tais como 10 s^{-1} , tem-se a formação de estruturas alongadas.

A Fig. 4.22 mostra o efeito da matriz PP na cristalização do PA6, mas agora, em condição de cisalhamento contínuo seguindo o procedimento experimental (4) (item 3.3.3). Foram utilizadas amostras de PP/PA6 com 5,0 % p/p da segunda fase. Pela figura, observa-se que o cisalhamento é um fator determinante e que a resposta da intensidade da luz transmitida (I_N^B) aumenta consideravelmente com o seu aumento. Além disso, I_N^B aumenta com a redução contínua da temperatura.

Para as menores taxas de cisalhamento de 1 s^{-1} e 10 s^{-1} , I_N^B é ainda maior que na Fig. 4.20. Isto comprova que quando o cisalhamento foi interrompido na situação anterior assim que a cristalização tinha seu início, uma parcela da cristalização induzida pelo fluxo foi perdida, significando que t_q é baixo o suficiente para que a FIC seja preservada apenas parcialmente. O mesmo ocorre para as maiores taxas de cisalhamento, porém, para estas taxas de cisalhamento de 100 s^{-1} e 180 s^{-1} , há uma mudança do comportamento de I_N^B em uma dada temperatura que não permite que a intensidade do sinal continue crescendo assim como ocorre para as menores taxas de cisalhamento, em adição, tal efeito ocorre cada vez mais cedo, em maiores temperaturas, quando se aplica menores taxas de resfriamento. Com altas taxas de cisalhamento, há uma redução da viscosidade de ambos os polímeros (fase dispersa e matriz), o que afeta negativamente a uniformidade da amostra, conseqüentemente, ambos os polímeros sofrem com uma desestruturação espacial devido ao alto nível de cisalhamento. Resumidamente, existe um nível de saturação de cisalhamento,

função da taxa de cisalhamento e da taxa de resfriamento, que provoca perda de uniformidade sob cisalhamento e, conseqüentemente, aumenta a intensidade de luz transmitida, pois menos polímero está atuando na luz incidente.

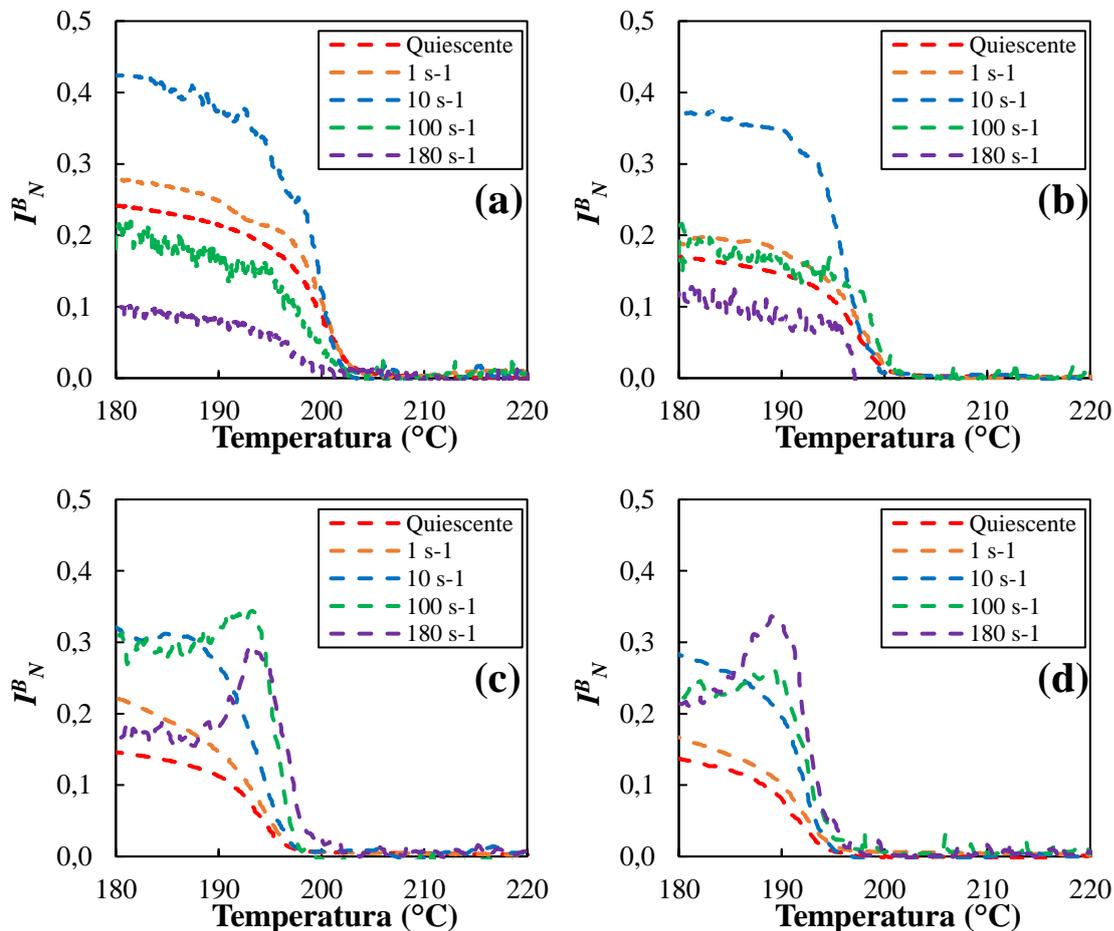


Figura 4.22 - Evolução da cristalização por caracterização reo-óptica para o PA6 em PP nas taxas de resfriamento de: (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min, (c) 15 °C/min e (d) 20 °C/min. Taxas de cisalhamento de 1 s⁻¹, 10 s⁻¹, 100 s⁻¹ e 180 s⁻¹ foram mantidas

A Fig. 4.23 mostra amostras coletadas após a realização das análises referentes à Fig. 4.22. Nota-se a presença de um defeito superficial nas amostras, na forma de um descascamento que se intensifica para as maiores taxas de cisalhamento. Na taxa de 1 s⁻¹ este efeito é ausente, para 10 s⁻¹, esse efeito começa a aparecer nas bordas da amostra independente da taxa de resfriamento aplicada. Aumentando a taxa de cisalhamento, esse efeito passa a ocorrer em regiões mais próximas do centro da amostra até atingir a região de

medida do sistema CSS450 e afetando a intensidade da luz transmitida. Isso explica a quebra no comportamento das curvas mostradas na Fig. 4.22.

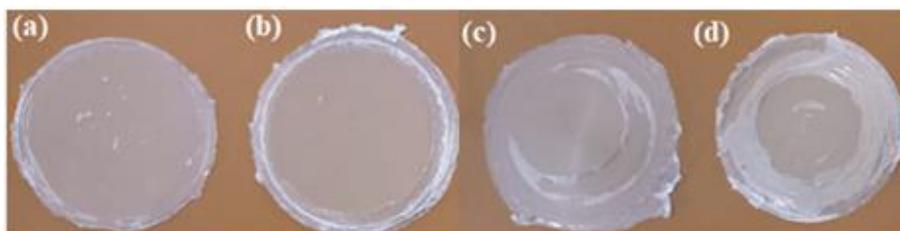


Figura 4.23 - Amostras de PP/PA6 após as medidas seguindo o procedimento experimental (4). Taxa de resfriamento a 10 °C/min e taxas de cisalhamento de: (a) 1 s⁻¹, (b) 10 s⁻¹, (c) 100 s⁻¹ e (d) 180 s⁻¹

Ao final de cada medida apresentada na Fig. 4.22, no exato momento em que a rotação da placa inferior do sistema Linkam parou em 180 °C, uma micrografia foi feita para cada amostra. A Fig. 4.24 apresenta os resultados.

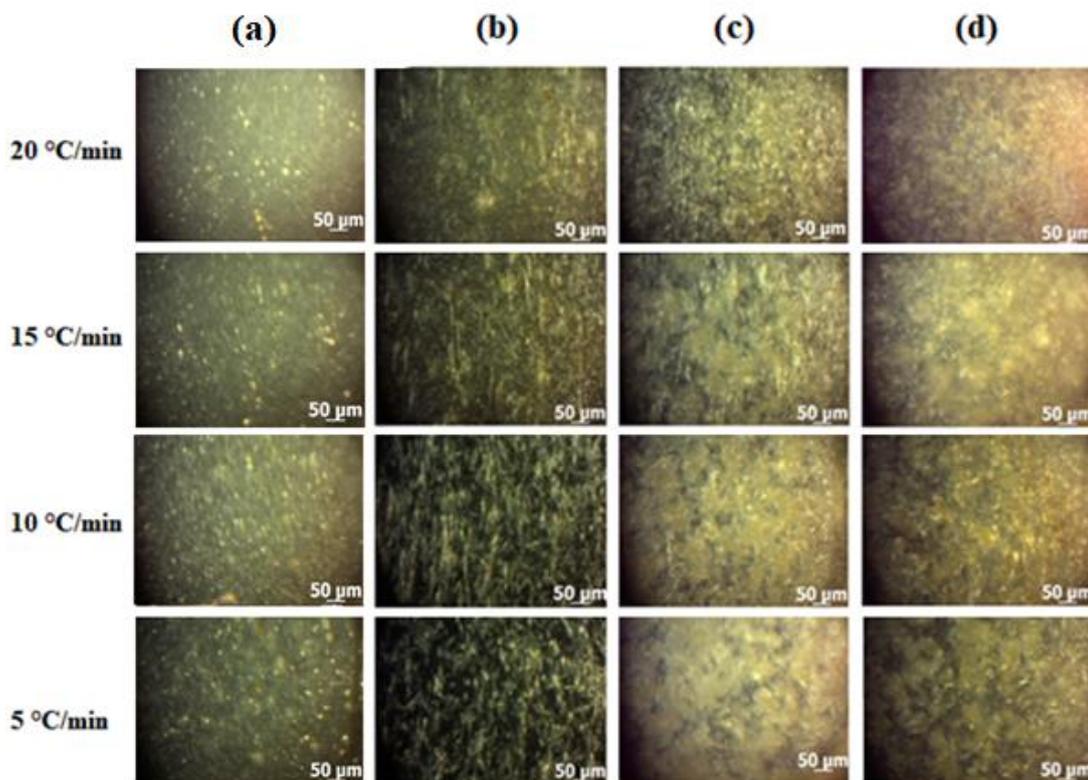


Figura 4.24 - Micrografias de PP/PA6 a 180°C em função das taxas de resfriamento de 5, 10, 15 e 20 °C/min e taxas de cisalhamento: (a) 1 s⁻¹, (b) 10 s⁻¹, (c) 100 s⁻¹ e (d) 180 s⁻¹. Após a execução do procedimento experimental (4)

Analisando as imagens da Fig. 4.24, observa-se um aumento no número de estruturas alongadas de PA6 indo-se da taxa de resfriamento de 20 °C/min para 5 °C/min para as menores taxas de cisalhamento utilizadas de 1 s⁻¹ e 10 s⁻¹, apesar de que em 1 s⁻¹ esse efeito não é tão perceptível. Para a taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹, as fases dispersas tornaram-se visivelmente mais alongadas. Da Fig. 4.24, ainda é observado que, para a taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹, a cristalização é próxima à obtida no estado quiescente (apresentado na Fig. 4.16), com as diferenças entre ambas as situações serem difíceis de serem percebidas pelo sistema de detecção óptica ou, também, pelas imagens obtidas, uma vez que o grau de magnitude das lentes objetivas (5X) não era dos mais relevantes.

Por outro lado, para as maiores taxas de cisalhamento utilizadas de 100 s⁻¹ e 180 s⁻¹, há uma considerável queda tanto de organização como de quantidade dessas estruturas alongadas para todas as taxas de resfriamento (de 5 °C/min até 20 °C/min). Para tais taxas de cisalhamento, é importante relembrar os dados apresentados na Fig. 4.1 obtidos via reometria, que mostram um enorme efeito do cisalhamento nas viscosidades de ambos os polímeros, o que pode resultar em uma perda de integridade da estrutura das amostras. Esse resultado é corroborado pelos dados já apresentados na Fig. 4.22, em que, para uma dada temperatura (°C), o efeito de cristalização começa a reduzir com a queda de temperatura, o que causa valores finais de cristalização menores quando comparados as menores taxas de cisalhamento onde esse efeito presente. Esta redução de cristalização dar-se principalmente pela perda de uniformidade da amostra e não pela perda ou redução da quantidade de núcleos cristalinos.

Por fim, terminada todas estas etapas de caracterização dos polímeros escolhidos para a execução do trabalho, deu-se início nas extrusões com a consequente avaliação dos níveis de mistura dispersivo e distributivo dos polímeros.

4.4 Caracterização óptica *on-line* na extrusão

4.4.1 Testes preliminares na extrusora

Testes preliminares do detector óptico foram feitos variando-se a concentração em massa de pulso de PA6 adicionada ao fluxo polimérico de PS em condições de processamento constantes. A velocidade de rotação da rosca foi mantida em 100 rpm e a temperatura do barril em 230 °C. Como o objetivo aqui era observar uma resposta positiva de mudança do sinal com uma variação mássica, qualquer configuração do perfil de rosca poderia ser escolhida dentre as três configurações escolhidas no trabalho. Sendo assim, a configuração com os elementos de malaxagem KB45-3 (Fig. 3.18 - perfil 1) foi selecionada.

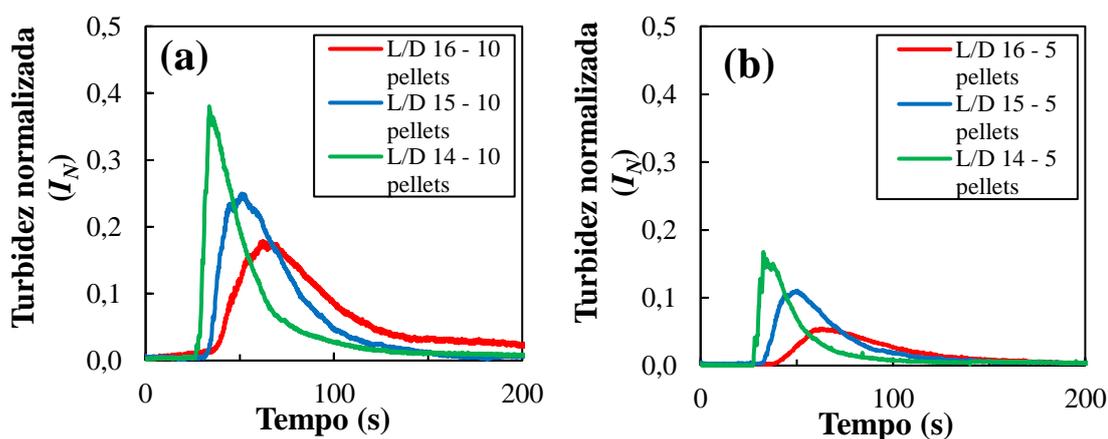


Figura 4.25 - Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) medidas em 230 °C e velocidade de rotação da rosca de 100 rpm nas portas L/D = 14, 15 e 16 com pulsos de: (a) 10 pellets e (b) 5 pellets. Perfil de rosca KB45-3

Pelos resultados obtidos e apresentados na Fig. 4.25, o detector óptico mostrou boa sensibilidade com relação a quantidade de pulso adicionado ao fluxo principal da extrusora. De modo geral, as curvas obtidas de DTR com a massa polimérica de 10 pellets (correspondendo a massa fixa de 0,105 g para todas as medidas e concentração 0,1 %p/p - item 3.3.4) mostrou-se ser o dobro em valor máximo de pico com relação as curvas DTR obtidas para a massa polimérica de 5 pellets. Os valores obtidos para 10 pellets se mostraram estar em uma faixa conveniente para a continuidade deste trabalho, uma vez que não

estão tão baixos para se confundirem com a linha de base ou sujeitos a se confundirem com pequenas variações do sinal e, não estão tão altos podendo saturar o sinal. Os valores de intensidade de sinal obtidos com a massa de 5 pellets de PA6 em $L/D = 16$, por exemplo, foram baixos ao ponto de reafirmar a necessidade de um maior valor em massa para a execução das medidas de caracterização *on-line* propostas neste trabalho.

Para a porta de saída de fluxo em $L/D = 13$, pouco fluxo foi obtido o que prejudicou a obtenção de dados e levantou a necessidade de se analisar o fluxo de saída em todas as portas para todas as velocidades de rotação de rosca feito posteriormente.

4.4.2 Análise do fluxo polimérico de saída

Informações diretamente relacionadas ao enchimento local e ao perfil de pressão axial que se desenvolve ao longo das roscas foram obtidas medindo-se a taxa de fluxo de saída em cada porta L/D , ou seja, saindo de cada uma das fendas. Ao abrir a válvula, o fluxo de polímero fundido percorre outro caminho de fluxo para escolher e, dependendo da diferença de pressão entre o canal da rosca e a saída da fenda, pode ocorrer fluxo através da fenda. Assim, a vazão de saída resultante está diretamente relacionada à pressão hidrostática local no canal da rosca, sendo interpretada como representando o perfil de pressão axial da extrusora.

A Fig. 4.26 apresenta a vazão de saída normalizada (em kg/h) em cada fenda ($L/D = 13, 14, 15$ e 16), para os três perfis de rosca estudados (KB45-3, KB45-6 e KB90-6). A normalização foi feita em função da vazão de alimentação de 2 kg/h, constante para todas as medições feitas. A temperatura do barril também foi constante de 230 °C e a velocidade de rotação da rosca variou gradativamente de 50 a 500 rpm. As medições foram feitas somente após o fluxo atingir o estado estacionário, pelo menos 3 minutos após a válvula *on-off* ser aberta.

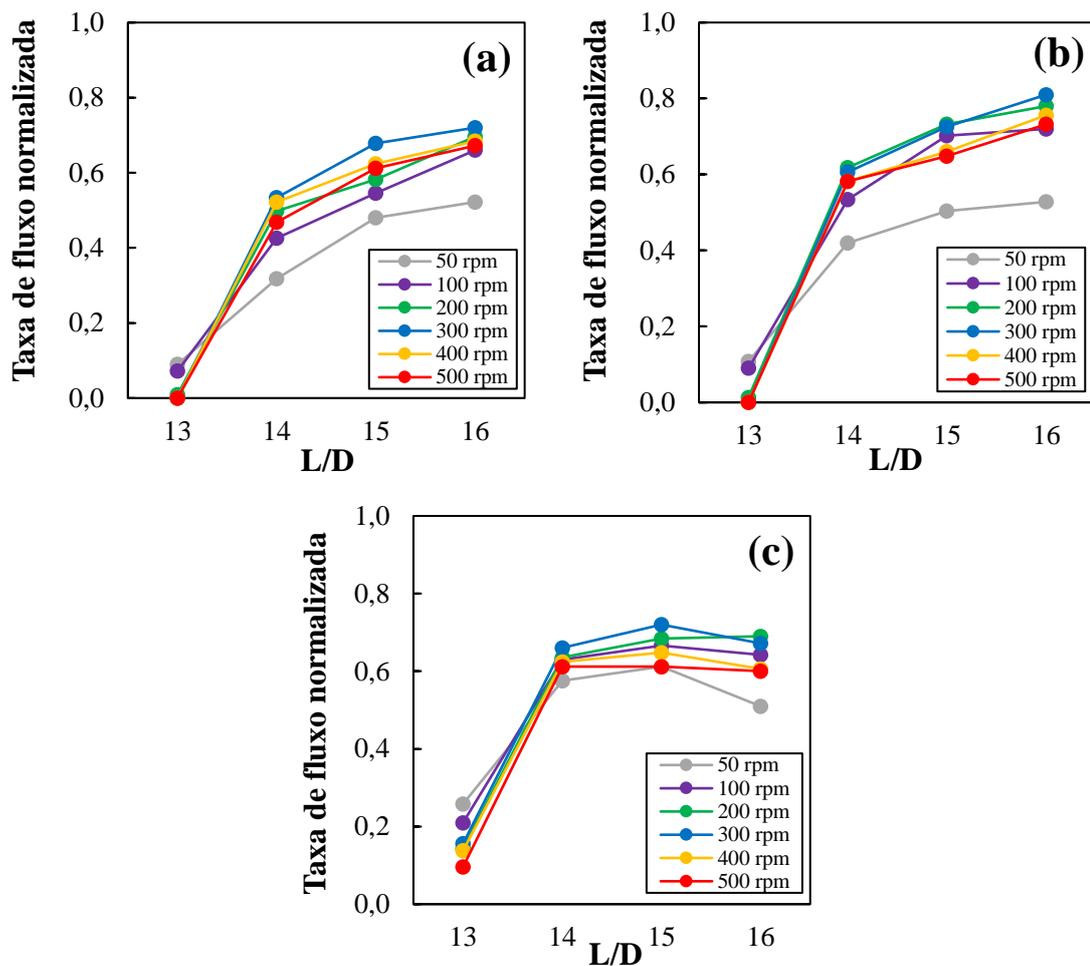


Figura 4.26 - Taxa de fluxo normalizada nas fendas $L/D = 13, 14, 15$ e 16 ao longo da zona de mistura em função da velocidade de rotação da rosca (50 até 500 rpm) para cada perfil de rosca: (a) KB45-3, (b) KB45-6 e (c) KB90-6. A vazão normalizada é uma indicação direta da pressão local dentro do canal da rosca

Ao posicionar estrategicamente as várias portas ao longo da extrusora, pode-se obter informações detalhadas sobre o fluxo de polímero fundido imediatamente antes e ao passar pela zona de mistura de fusão do polímero. A taxa de fluxo de saída aumenta à medida que o fundido flui pela extrusora, do *melt pool* em $L/D = 13$ para $L/D = 16$.

A primeira saída em $L/D = 13$ está dentro do *melt pool* na zona de condução, pouco antes do polímero entrar na zona de mistura. Até este ponto, todos os três perfis têm a mesma configuração, fornecendo o mesmo nível de desempenho de bombeamento para frente e, portanto, devem produzir o mesmo volume de *melt pool*. As diferenças, se houver, devem ser responsáveis pela

retenção da pressão imposta pela zona de mistura definida imediatamente à frente. Ao se utilizar perfis com elementos de malaxagem de 45° (KB45-3 e KB45-6), o polímero flui a partir desta primeira saída apenas em baixas velocidades de rotação de rosca (até 200 rpm). Por outro lado, quando a zona de mistura é formada por elementos de malaxagem com 90° (KB90-6), a vazão de saída é maior e está presente para todas as velocidades testadas. Esses resultados confirmam a falta de desempenho de bombeamento direto dos elementos de malaxagem de 90° , o que aumenta o volume do *melt pool* e, portanto, a pressão local, necessária para superar a restrição de fluxo imposta.

Para todos os três tipos de elementos de malaxagem usados, a taxa de fluxo de saída em cada válvula *on-off*, vista como perfil de pressão axial ao longo da zona de mistura, aumenta à medida que a velocidade de rotação da rosca aumenta até 300 rpm e depois cai, todos os valores inferiores à taxa de alimentação da extrusora de 2 kg/h. Essa redução pode ser explicada pela baixa taxa de alimentação utilizada durante a extrusão que, em velocidades de rosca mais altas, reduz o volume do *melt pool* antes da zona de mistura e, portanto, a pressão local.

As saídas em $L/D = 14$ e 15 estão dentro da zona de mistura, correspondendo a $1/3$ e $2/3$ do comprimento total da zona de mistura. Ao usar elementos de malaxagem de 45° (KB45-3 e KB45-6), a vazão de saída aumenta continuamente ao longo desses elementos, mostrando novamente o desempenho do bombeamento direto dos discos de KB com 45° . Por outro lado, para o perfil de rosca montado com elementos de malaxagem de 90° (KB90-6), a vazão de saída aumenta até $2/3$ do comprimento total e depois cai, confirmando novamente a falta de desempenho de bombeamento direto do disco KB com 90° .

4.4.3 Temperatura local na extrusão

A temperatura do fundido é um dos parâmetros mais críticos no processamento de polímeros uma vez que a temperatura de fusão depende da temperatura do barril, da velocidade de rotação e geometria das roscas além do tipo de polímero. Barbas et al. [111] mostraram que o aumento gradual da

velocidade de rotação da rosca pode elevar a temperatura de um PP fundido em até 30 °C em um processamento com extrusora dupla rosca co-rotacional.

A temperatura do polímero matriz (PS) foi, portanto, medida em fluxo na região de saída de cada fenda com a inserção de um termômetro digital de espeto, mostrado na Fig. 4.27. O objetivo foi quantificar o aumento de temperatura para cada perfil de rosca para valores acima da temperatura constante do barril, definida em 230 °C para estas análises, devido à dissipação viscosa causada pelo cisalhamento imposto pelos conjuntos de elementos de malaxagem utilizados durante o processamento.



Figura 4.27 - Termômetro digital do tipo espeto usado nas leituras de temperatura do polímero em fluxo

A Fig. 4.28 mostra o perfil de temperaturas obtidas, em função dos elementos de malaxagem (KB45-3, KB45-6 e KB90-6), para cada posição ao longo da zona de mistura (de $L/D = 13, 14, 15$ e 16) e para cada velocidade de rotação de rosca (de 50 a 500 rpm).

O calor viscoso aumenta com o aumento da velocidade de rotação da rosca, atingindo valores até 30 °C maiores que a temperatura do barril para um $L/D = 16$ e na maior velocidade de rotação da rosca de 500 rpm nos elementos de malaxagem de 90°. Porém, apesar deste efeito ser maior para os elementos

de malaxagem de 90°, ele também é presente e quase igualmente intenso com os elementos de malaxagem de 45°. Sendo assim, podemos afirmar que as temperaturas encontradas são ligeiramente maiores nos elementos de malaxagem de 90° do que para os de 45° (na mesma espessura do disco) e para a espessura do disco mais grosso (6 mm) do que os mais finos (3 mm).

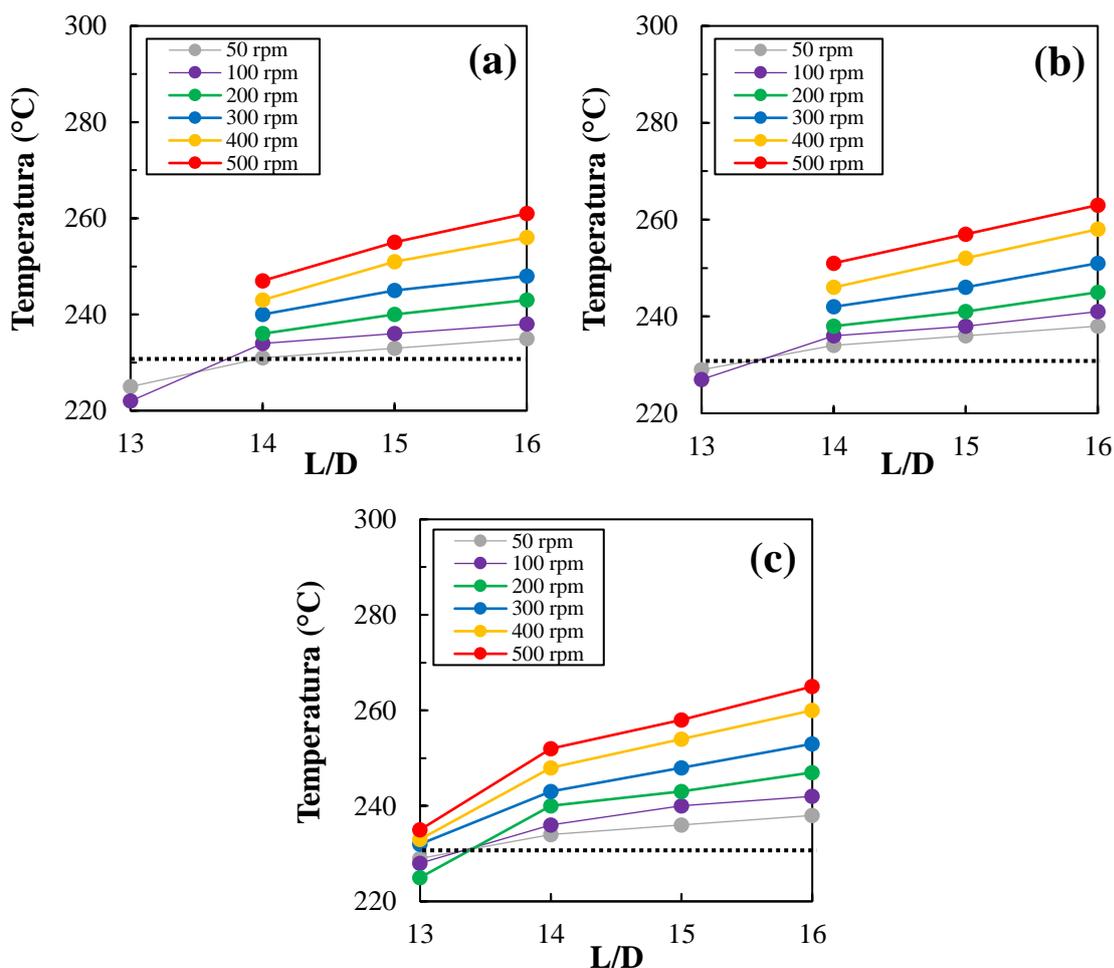


Figura 4.28 - Temperatura (°C) ao longo da zona de mistura ($L/D = 13, 14, 15$ e 16) para várias velocidades de rotação de rosca (50 até 500 rpm) para cada perfil de rosca: (a) KB45-3, (b) KB45-6 e (c) KB90-6. A temperatura de extrusão (230 °C) é representada por uma linha tracejada em cada gráfico

Nas menores velocidades de rotação de rosca (50 e 100 rpm) há temperaturas obtidas inclusive menores que 230 °C, o que deixa evidente o impacto do aumento deste parâmetro nas temperaturas reais do polímero. Porém, em $L/D = 13$, onde o fluxo de saída é quase inexistente.

4.4.4 Energia mecânica específica (EME)

A energia mecânica específica (EME ou SME - *Specific Mechanical Energy* em inglês) é definida como a entrada total de energia mecânica por unidade de peso do extrudado [112]. A EME faz parte de um grupo de parâmetros do sistema que são comumente utilizados como indicadores dos processos de extrusão que resultam de variáveis de processo independentes, como temperatura do cilindro, velocidade de rotação da rosca e geometria da matriz. A EME está diretamente relacionada com a transformação da massa que leva à variação na expansão, densidade e características geométricas.

Ela é uma medida do consumo de energia na extrusão, sendo um indicador da relativa facilidade com que um material pode ser extrudado e o custo relativo da operação de extrusão. É frequentemente usada para quantificar o nível de cisalhamento que é aplicada ao material durante a extrusão [112]. Em algumas circunstâncias, a EME também pode indicar interação entre os componentes de um compósito, sejam eles químicos ou físicos [113]. O cálculo da EME pode ser feito conforme mostrado na Eq. 4.2.

$$EME = 3,6 \frac{2\pi \omega T_o}{Q} \quad (4.2)$$

sendo ω a velocidade de rotação da rosca (rpm), T_o , o torque corrigido (N.m), i.e., a razão do torque real durante a operação e o máximo torque permitido pela máquina e Q é a vazão de alimentação da máquina (kg/h).

A Fig. 4.29 mostra a EME obtida para os três perfis de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6), para cada posição ao longo da zona de mistura ($L/D = 13$ a 16) em função da velocidade de rotação de rosca (100 a 500 rpm). Todas as medidas foram feitas com alimentação constante de 2 kg/h e temperatura do barril de 230 °C. Cada medida foi feita abrindo-se cada válvula *on-off* individualmente e dando o devido tempo de estabilização do fluxo polimérico (em torno de 5 minutos). Para cada condição medida, tomava-se nota do valor do torque no visor da máquina para os cálculos de EME.

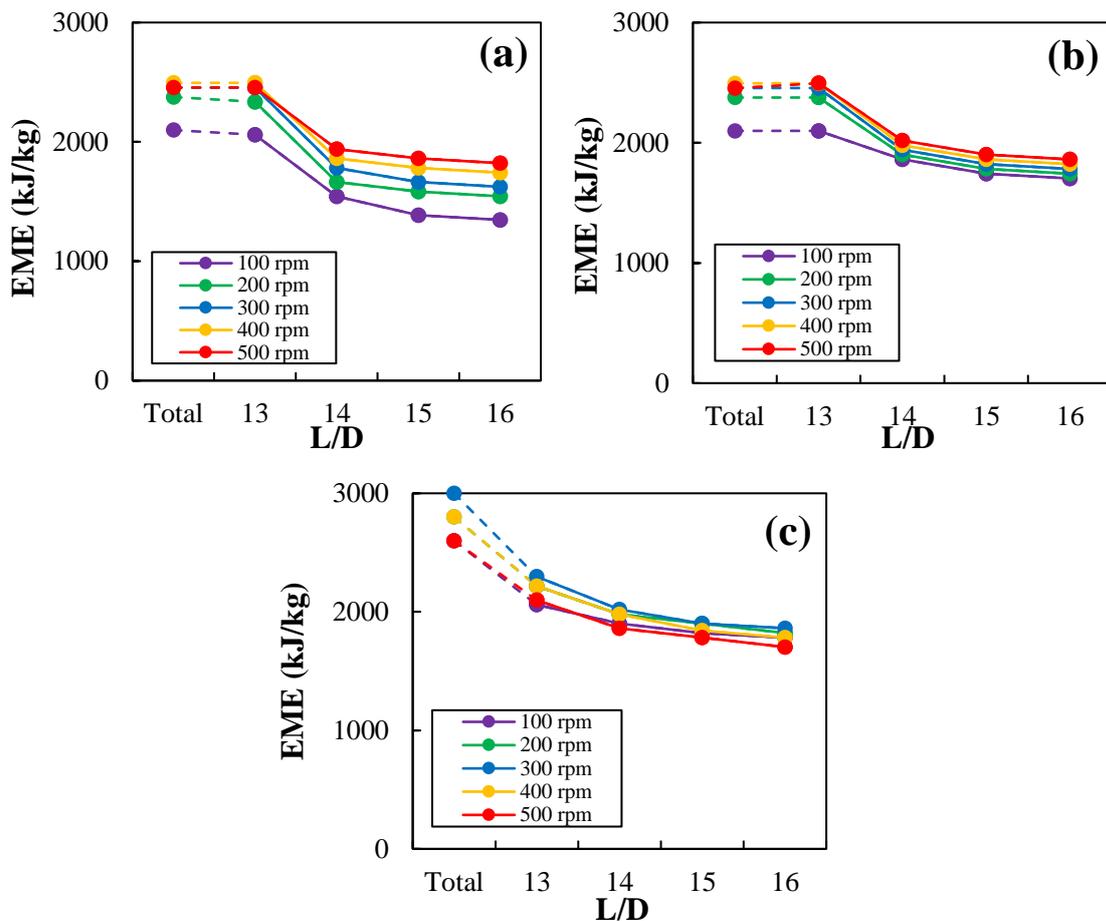


Figura 4.29 - Energia mecânica específica, EME (kJ/kg) nas portas $L/D = 13, 14, 15$ e 16 ao longo da zona de mistura em função da velocidade de rotação da rosca (100 até 500 rpm) para cada perfil de rosca: (a) KB45-3, (b) KB45-6 e (c) KB90-6. "Total" significa valores de EME sem qualquer amostragem de material

Primeiramente, observa-se pela Fig. 4.29 uma redução da EME ao longo das portas L/D (13, 14, 15 e 16), algo esperado uma vez que cada vez mais material sai pela respectiva válvula *on-off* conforme observamos na Fig. 4.26. Também pode-se observar um aumento da EME com o aumento da velocidade de rotação da rosca, uma vez que mais energia é necessária do motor para realizar rotações maiores. Fayose et al. [114] descreveram que o aumento do torque com o aumento da velocidade de rotação de rosca se deve principalmente ao fator de preenchimento, conforme observamos na Fig. 4.26, maiores taxas de fluxo de saída foram obtidas nas maiores velocidades de rotação de rosca, i.e., maiores graus de enchimento da rosca que geram maiores níveis de torque.

Também é observado um aumento dos valores de energia com a abertura de cada válvula *on-off* do primeiro perfil para o terceiro, com o segundo perfil apresentando valores intermediários. Sendo assim, é reforçada a ideia da imposição de um maior nível de cisalhamento na mistura polimérica pelos elementos de malaxagem de 90°.

4.4.5 Distribuição do tempo de residência (DTR)

Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) foram obtidas medindo-se a turbidez normalizada (I_N) oriunda do fluxo polimérico em cada uma das portas ($L/D = 14, 15$ e 16) para os três perfis de rosca variando-se a velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm) nas temperaturas de extrusão de 220 °C e 230 °C, conforme mostrado nas Fig. 4.30 e Fig. 4.31.

Todas as curvas exibem a forma típica de pulso (Eq. 2.27), tornando-se mais amplas e deslocadas para tempos mais longos à medida que são obtidas mais adiante na extrusora. Diferentemente, o aumento da velocidade de rotação das roscas desloca as curvas para tempos mais curtos enquanto as alarga. Esses resultados eram esperados [11,39], pois refletem a progressão típica do material ao longo das roscas de uma extrusora dupla rosca co-rotacional com um aumento correspondente da mistura.

As Fig. 4.30 e Fig. 4.31 mostram não só o efeito da velocidade de rotação das roscas e do tipo dos elementos de malaxagem, mas também o efeito da temperatura nas curvas DTR. As figuras mostram que uma redução de 10 °C na temperatura de 230 °C para 220 °C promove um aumento de intensidade nas curvas DTR para todas as velocidades de rotação de rosca e perfis medidos, o que faz surgir a hipótese da presença de partículas menores em 220 °C que, por consequência, em maior número, contribuem com um maior espalhamento da luz e turbidez. Tal hipótese faz sentido uma vez que o aquecimento adicional do fundido (com o aumento da temperatura do barril e consequente maior dissipação viscosa, Fig. 4.28) aumenta a degradação térmica do polímero e, portanto, diminui o peso molecular assim como a viscosidade dos polímeros.

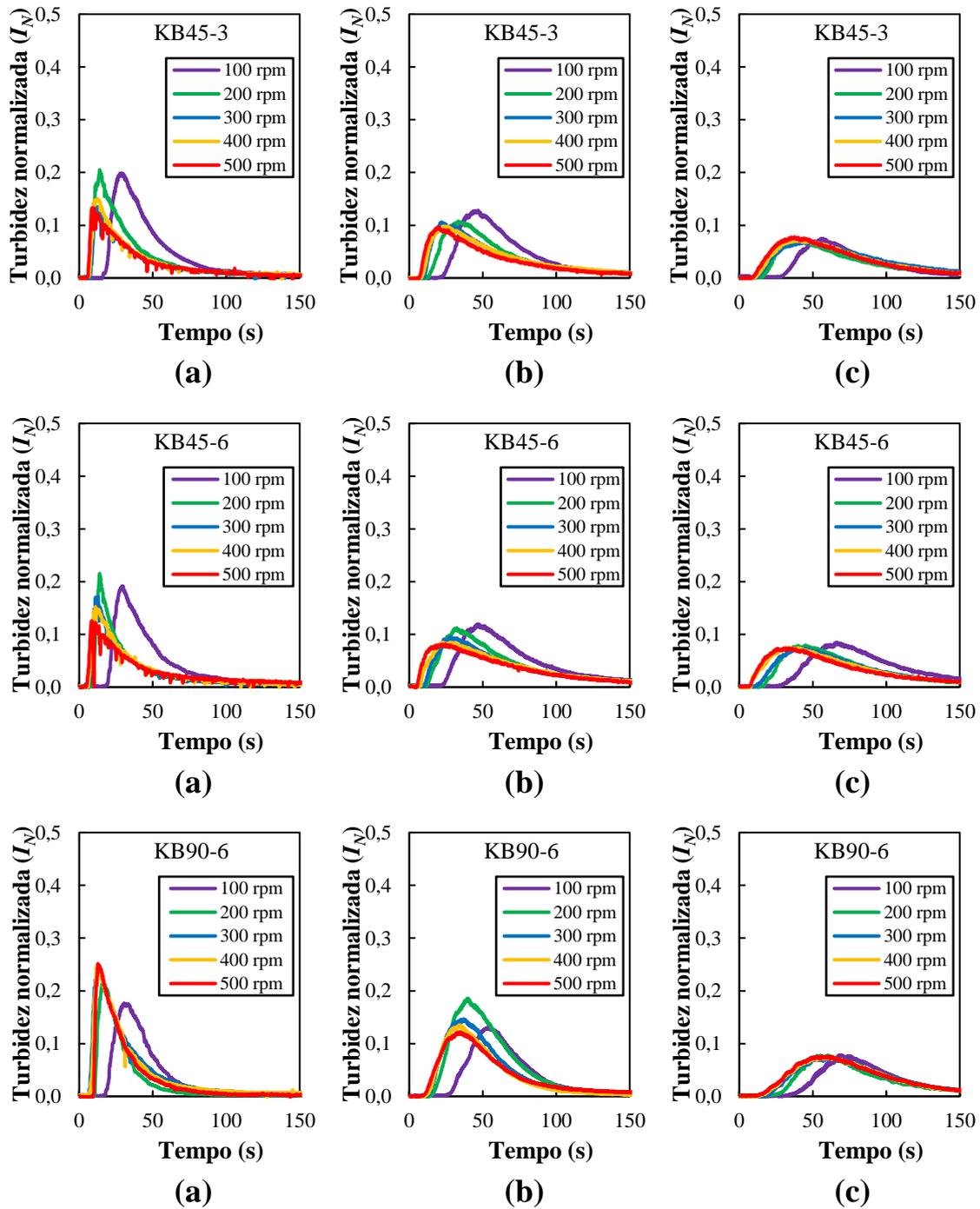


Figura 4.30 - Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) medidas em 230 °C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)

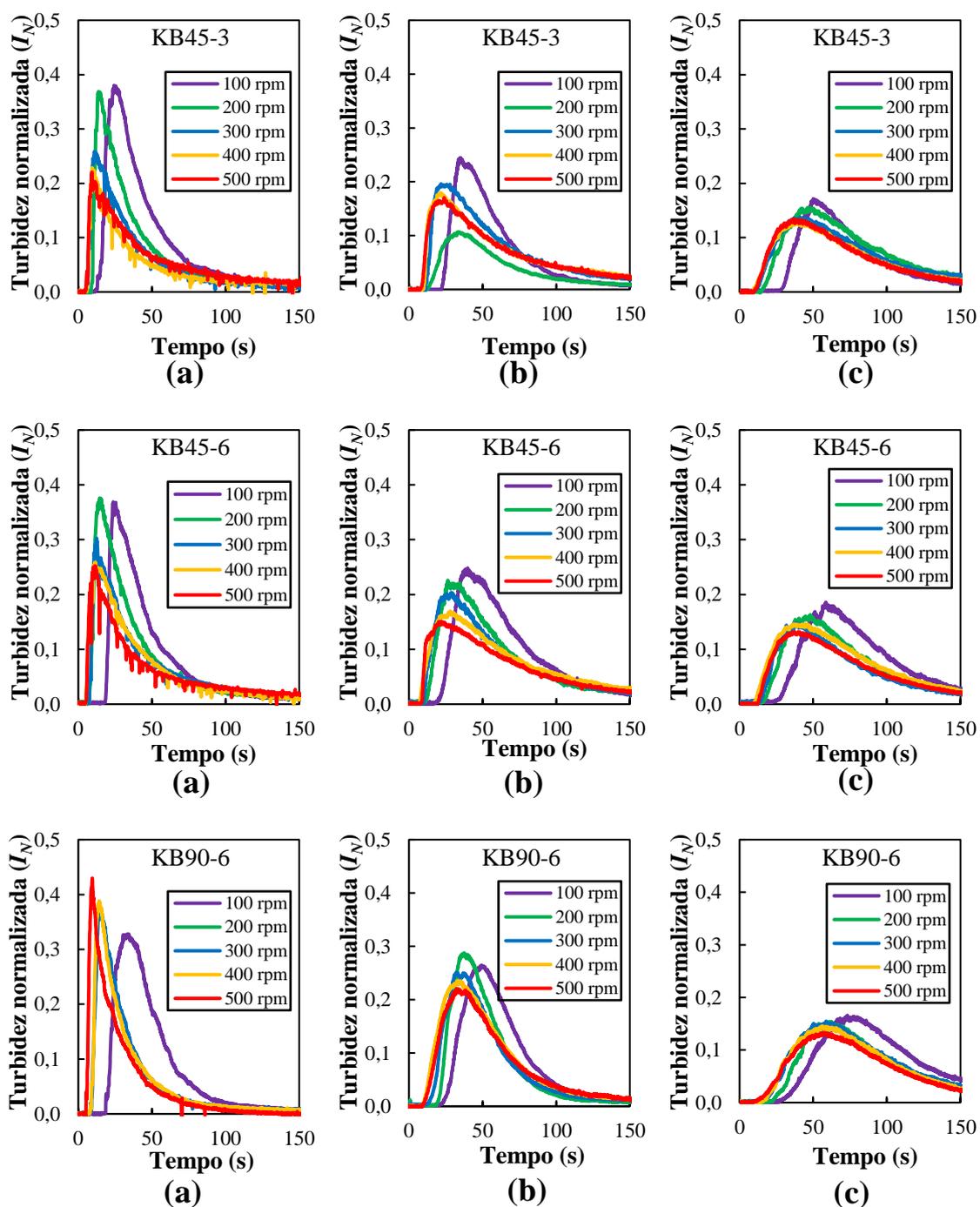


Figura 4.31 - Curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) medidas em 220 °C ao longo da zona de mistura: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)

As Fig. 4.32 e Fig. 4.33 mostram os tempos de residência mínimo e médio (Eq. 2.28) extraídos das curvas DTR das Fig. 4.30 e Fig. 4.31. Conforme já fora mencionado em sessões anteriores deste trabalho, o tempo de residência médio (t_n) em uma curva DTR é um importante parâmetro que pode ser usado para avaliar a mistura.

Previsivelmente [46], ambos aumentam ao longo do eixo da rosca e diminuem com o aumento da velocidade de rotação das roscas, embora esse efeito se atenua à medida que a frequência de rotação aumenta. Como a capacidade de transporte dos elementos de malaxagem segue a classificação KB45-3 > KB45-6 > KB90-6 (que não tem capacidade de transporte), os valores do tempo mínimo evidenciam logicamente a tendência oposta. Isso também é verdade para o tempo médio de residência em $L/D = 16$, pois as diferenças são mais difíceis de serem percebidas nas duas portas *upstream*. Um efeito semelhante a este efeito de ter-se elementos com melhores características de condução está no aumento da vazão de alimentação. Barnes et al. [71] descreveram que um aumento na vazão de extrusão aumenta tanto o grau de enchimento quanto a pressão de fusão, resultando em um transporte mais rápido do polímero ao longo da rosca, reduzindo assim o tempo médio de residência do material no cilindro. Muitas vezes esta redução do tempo de residência do polímero na extrusora é negligenciada em pesquisas, porém este fator de tempo é de extrema importância nas propriedades da mistura, sendo inclusive já relacionada até com variações de polidispersividade em polímeros, conforme demonstrou Lepschi et al. [51] em seus estudos da influência de maiores tempo de residência em configurações de rosca com elementos de transporte de passo reverso em extrusões reativas de polipropilenos na presença de peróxidos.

De modo geral, a variação de temperatura de 220 °C para 230 °C não provocou um efeito significativo nas mudanças de valores tanto em t_i como em t_n , mostrando que, apesar da considerável queda de intensidade de luz transmitida que ocorreu com o aumento da temperatura, as curvas de DTR resultantes estavam bem alinhadas quanto ao seu início e término de sinal.

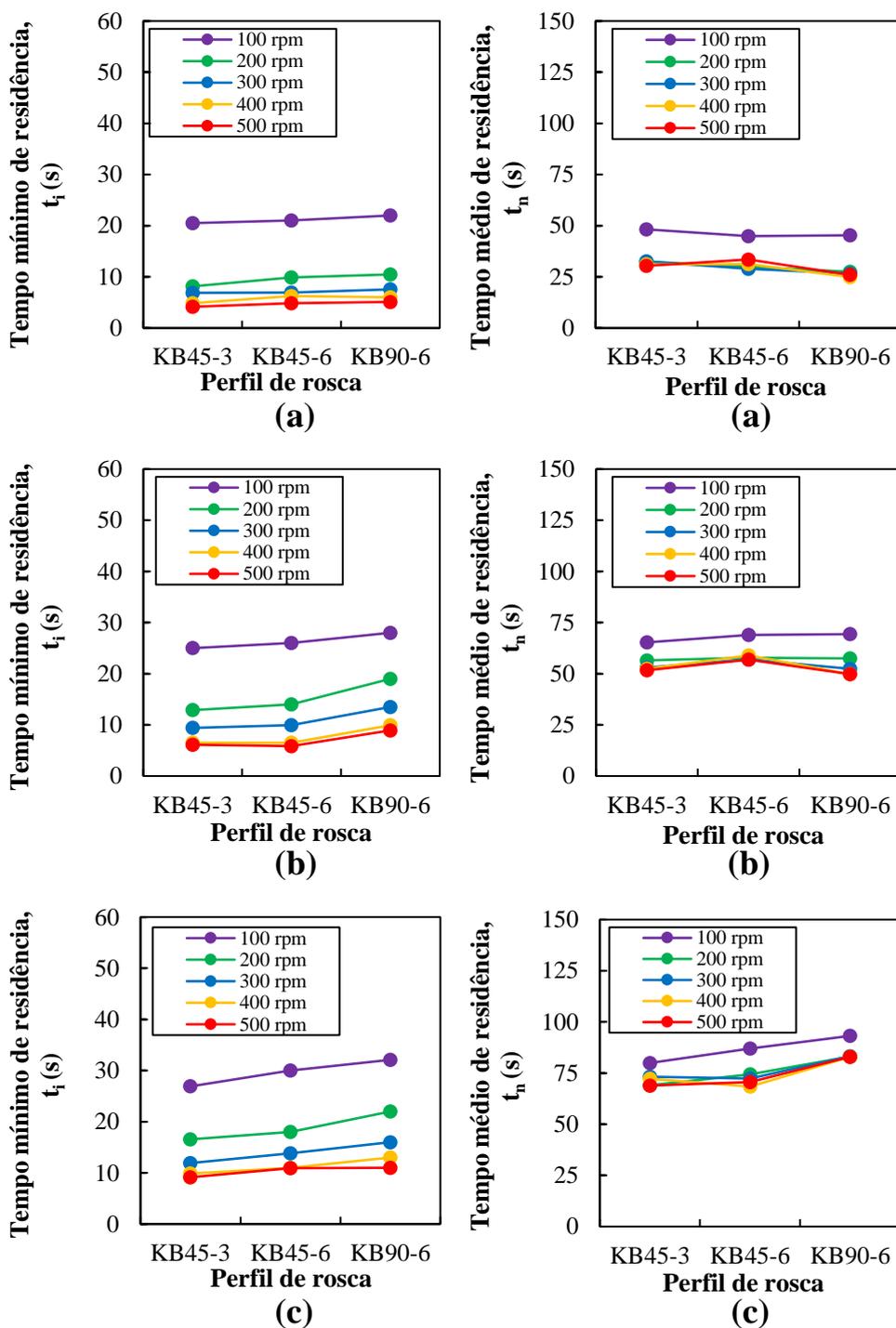


Figura 4.32 - Tempo mínimo (t_i) e médio (t_n) de residência medidas em 230 °C ao longo da zona de mistura: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)

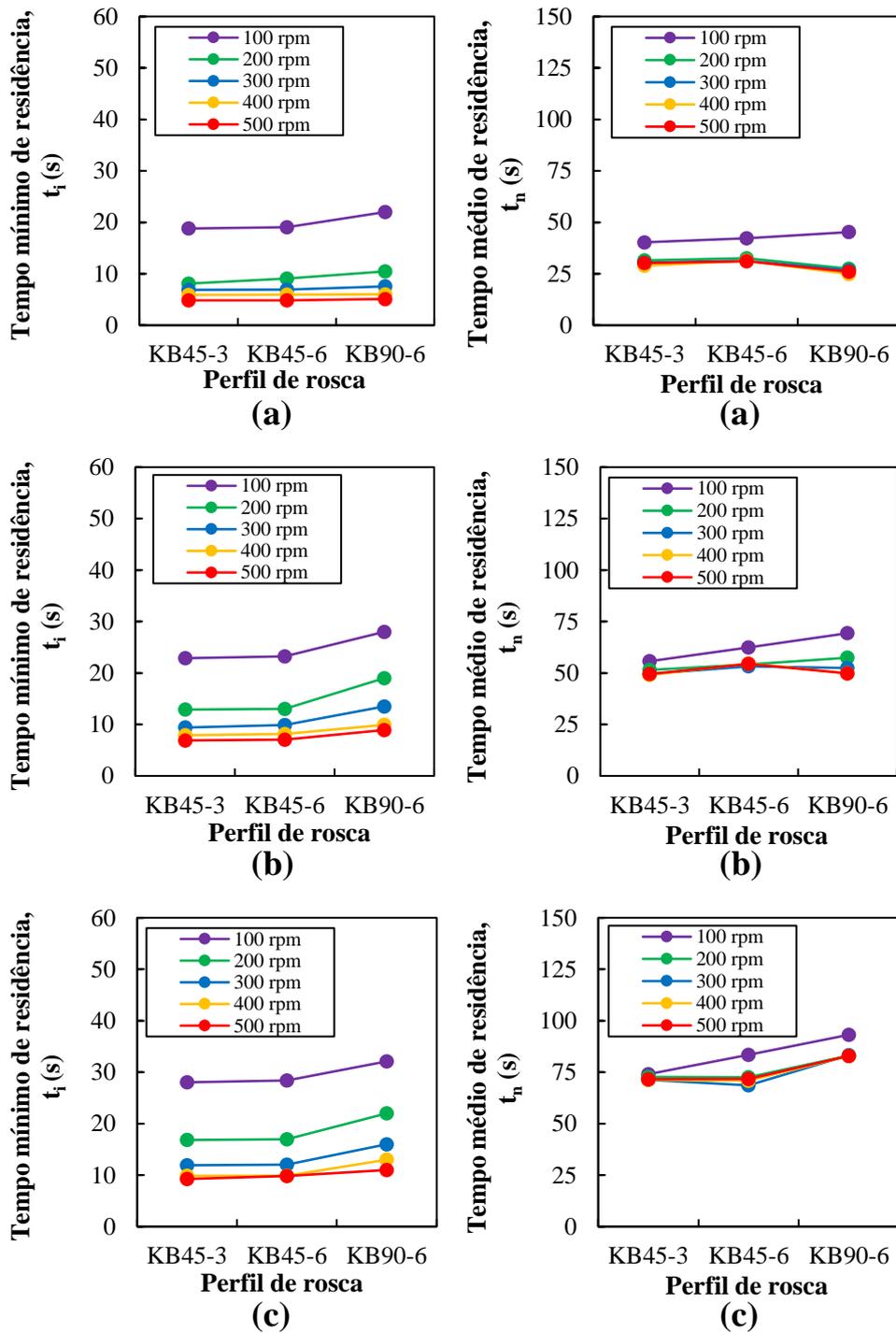


Figura 4.33 - Tempo mínimo (t_i) e médio (t_n) de residência medidas em 220 °C ao longo da zona de mistura: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)

4.4.6 Caracterização dos níveis de mistura via função pulso

Tendo-se caracterizado o fluxo ao longo dos diferentes elementos de malaxagem dos três perfis de rosca nas duas temperaturas de análise, as curvas DTR foram usadas para se avaliar os níveis de mistura tanto dispersiva como distributiva.

Para tal, primeiramente cada curva DTR foi ajustada a uma curva teórica da função pulso (Eq. 2.31) e, em sequência, foram analisados os parâmetros resultantes. As Fig. 4.34 e Fig. 4.35 mostram as taxas de tempo de subida e descida (R_1 e R_2 respectivamente) bem como o parâmetro de potência p , obtidos ajustando-se a melhor curva analítica de pulso para cada curva DTR experimental.

Provavelmente devido à dificuldade em ajustar uma curva teórica à primeira porção da curva DTR (mais estreita), R_1 é quase constante, independentemente do tipo de elemento de malaxagem ou velocidade de rotação de rosca, mas aumenta axialmente no sentido do fluxo. Este aumento é consistente e faz sentido, pois a distribuição espacial das partículas deve melhorar à medida que o material avança ao longo da extrusora. Dentro do erro introduzido pela escolha manual dos diversos parâmetros da função pulso, R_2 mostra sensibilidade as mudanças na geometria do elemento de malaxagem, na velocidade de rotação de rosca e na posição axial. Como esperado, aumenta à medida que o material avança na extrusora, com uma tendência a aumentar com o aumento da velocidade de rotação de rosca, porém, os valores mais baixos obtidos para KB90-6 são imprevistos e não podem ser facilmente explicados em termos de comportamento de mistura.

Com relação ao parâmetro de potência p , ele aumenta de forma constante no sentido do fluxo, atingindo-se valores mais altos para KB90-6 do que para os ângulos de 45° positivos (KB45-3 e KB45-6) devido à repetida junção e separação do fundido neste elemento, mas mostra sensibilidade limitada à velocidade de rotação de rosca (embora respeitando-se a tendência global esperada, ou seja, um aumento com o aumento da velocidade da rosca, especialmente em $L/D = 15$ e $L/D = 16$).

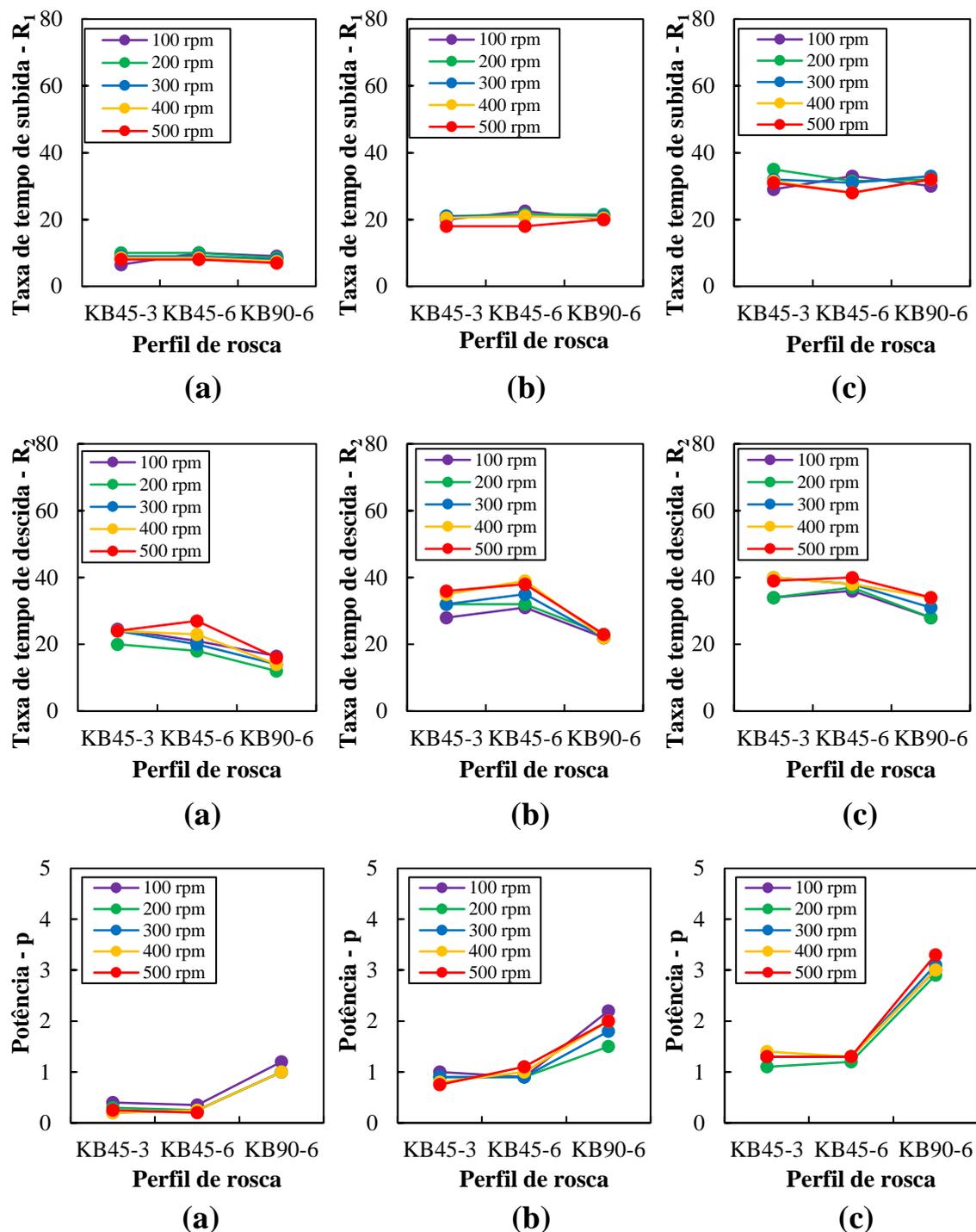


Figura 4.34 - Parâmetros taxas de tempo de subida (R_1) e de descida (R_2) e potência (p) das curvas da função pulso ajustadas para as curvas DTR medidas em 230 °C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)

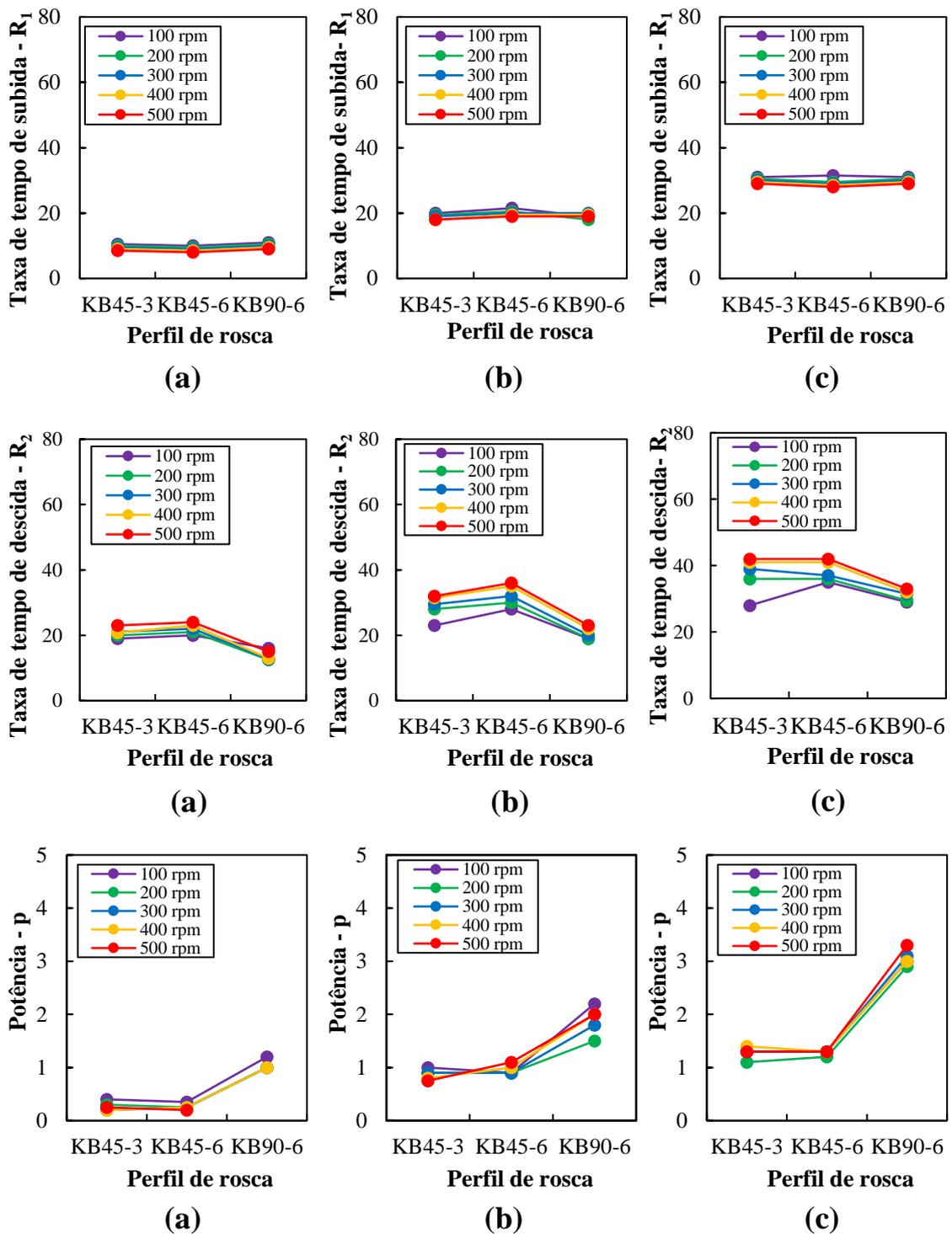


Figura 4.35 - Parâmetros taxas de tempo de subida (R_1) e de descida (R_2) e potência (p) das curvas da função pulso ajustadas para as curvas DTR medidas em 220 °C ao longo da zona de mistura: (a) $L/D = 14$, (b) $L/D = 15$ e (c) $L/D = 16$ para cada perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) em função da velocidade de rotação de rosca (100 até 500 rpm)

A partir das Fig. 4.36 e Fig. 4.37 pode-se avaliar a extensão da mistura dispersiva e distributiva em termos de constante de área (K) e variância (σ^2), respectivamente, ou seja, usando os índices de mistura sugeridos aqui (item 2.4.5). Notavelmente, os dados são sensíveis as mudanças na configuração das roscas, velocidade de rotação das roscas e posição axial.

De modo geral, a dispersão progride ligeiramente ao longo de cada um dos elementos de malaxagem, diminuindo com o aumento da velocidade da rosca e sendo dependente da configuração da rosca, requerendo não apenas tensões hidrodinâmicas suficientemente altas (que aumentam com o aumento da velocidade da rosca), mas também que estas sejam exercidas durante um tempo suficiente (o tempo médio de residência diminui com o aumento da velocidade da rosca, como visto nas Fig. 4.32 e Fig. 4.33). Portanto, os resultados indicam que para o material, acima do efeito da geometria dos elementos de malaxagem e condições de operação utilizadas nos experimentos, o tempo de residência é o efeito predominante. Resultados semelhantes foram relatados recentemente para nanocompósitos de polímero com argila [115]. Diante disso, a configuração KB90-6 é mais eficiente para dispersão, pois ela está associada a tempos de residência mais elevados.

A distinção entre os resultados obtidos para as configurações de perfil de rosca com os elementos de KB45-3 e KB45-6 é mais difícil de se fazer, embora o segundo tenha um desempenho marginalmente melhor devido ao uso de discos mais espessos, com menor capacidade de transporte, mas espalhamento mais eficiente do material [39]. Isso se deve provavelmente à existência dos dois elementos de passo esquerdo imediatamente após os elementos de mistura, que foram utilizados com o objetivo de criar pressão no segmento de barril modificado e assim facilitar a amostragem do material, mas provavelmente mascararam um pouco o papel inerente de cada geometria na fusão e eficiência de dispersão.

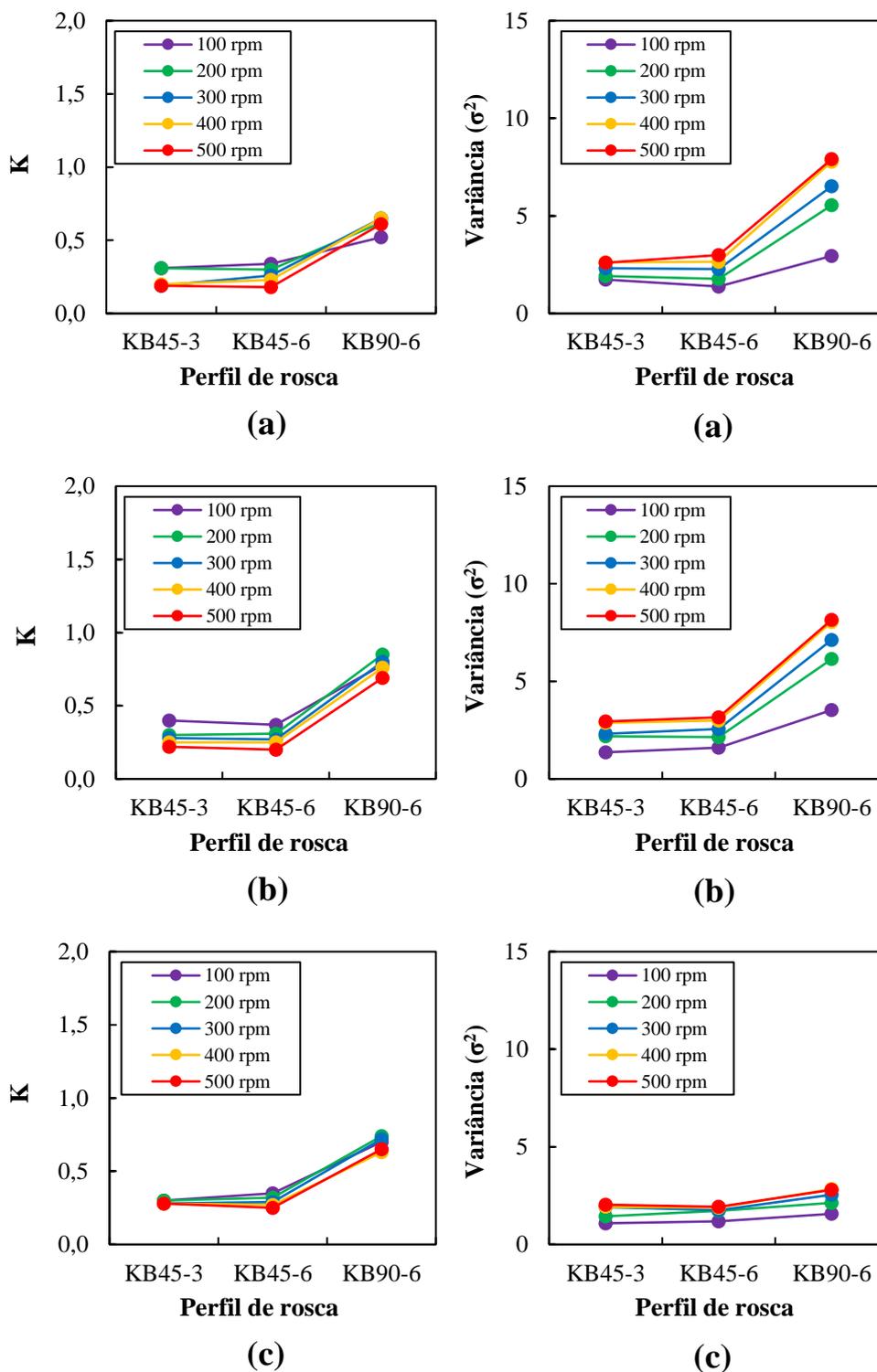


Figura 4.36 - Constante de área (K) e variância (σ^2) com base nas curvas de RTD medidas com o barril definido para 230 °C ao longo da zona de mistura nas portas: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para diferentes blocos de amassar (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) e várias velocidades de rosca (100 a 500 rpm)

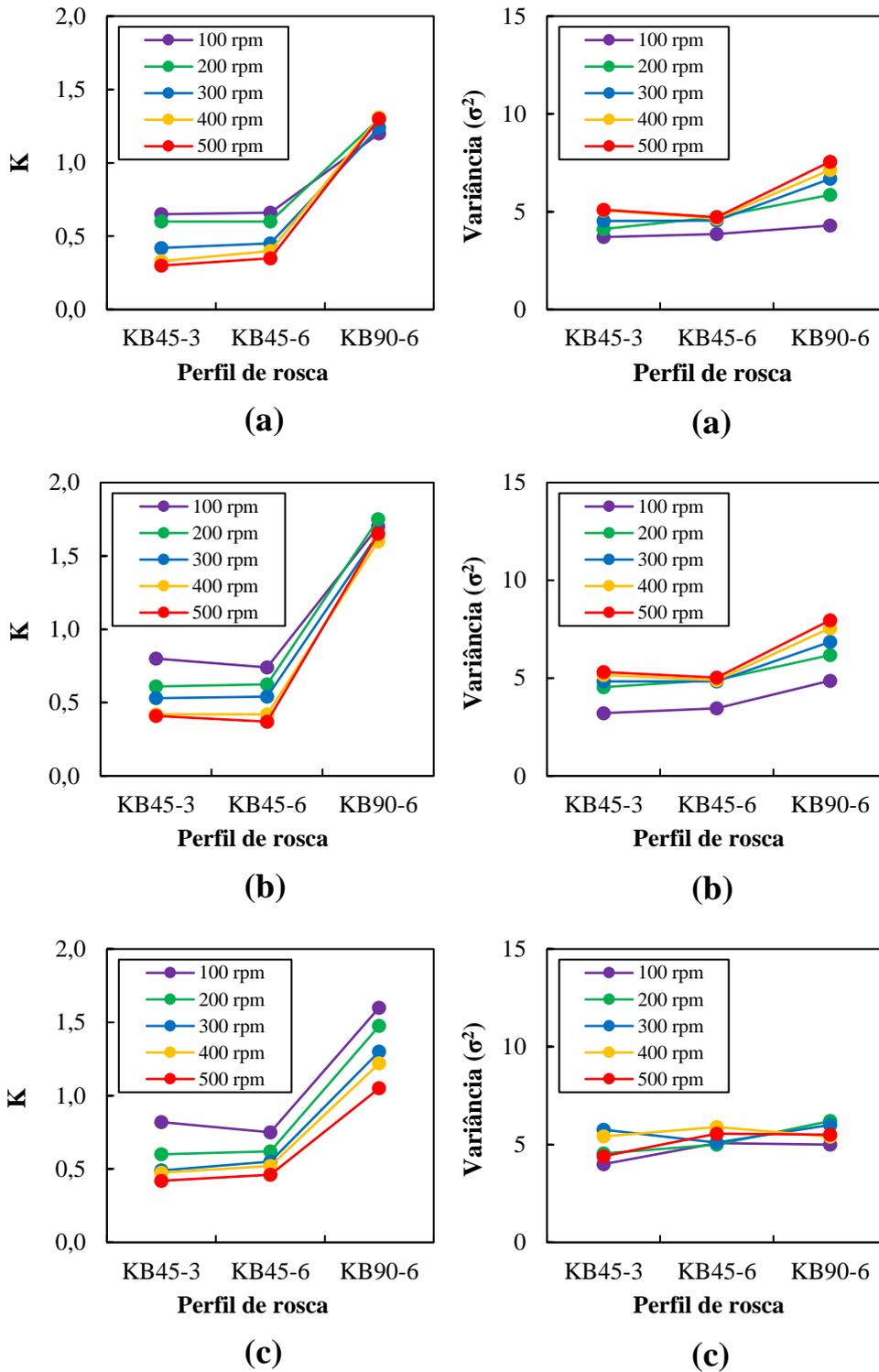


Figura 4.37 - Constante de área (K) e variância (σ^2) com base nas curvas de RTD medidas com o barril definido para 220 °C ao longo da zona de mistura nas portas: (a) L/D = 14, (b) L/D = 15 e (c) L/D = 16 para diferentes blocos de amassar (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) e várias velocidades de rosca (100 a 500 rpm)

Os níveis de mistura distributiva (em termos de variação, σ^2) também dependem da geometria da rosca, velocidade de rotação de rosca e posição axial. Conforme previsto, em cada local foi verificado que quanto maior a velocidade de rotação de rosca, maior a variância e, à medida que a taxa de cisalhamento média aumenta, também aumenta a deformação polímeros em fluxo. Este efeito se fortalece à medida que o fluxo progride a jusante, com exceção em $L/D = 16$, que inesperadamente mostra uma baixa variância quase constante.

A fim de se entender a razão subjacente para este comportamento, dados de birrefringência de forma foram obtidos retirados das medidas de birrefringência total coletadas subtraindo-se as parcelas de birrefringência de fluxo e de turbidez. Δn_F foi plotada para todos os perfis de rosca e velocidades de rosca em cada porta, em especial na posição de fluxo ($L/D = 16$). Como o efeito observado foi o mesmo para as duas temperaturas, o cálculo de birrefringência de forma foi feito apenas para uma temperatura, de 230 °C.

Pela Fig. 4.38, um alto nível de birrefringência de forma é observado em $L/D = 14$ e $L/D = 15$ para todos os perfis de rosca, indicando a presença de uma morfologia dispersa mais alongada, enquanto em $L/D = 16$, fenda posicionada fora da zona de mistura em cima do primeiro elemento de passo reverso, esse efeito é bastante reduzido. Isso provavelmente significa que, à medida que o fluxo progride ao longo do elemento de malaxagem, ocorre o alongamento contínuo da segunda fase polimérica até que, eventualmente, distúrbios de Rayleigh se desenvolvem, seguidos pela ruptura das partículas alongadas e pela criação de numerosas partículas esféricas. Não só estes últimos não criam birrefringência de forma ($\Delta n_F = 0$) como eles se tornarem suficientemente pequenos (na faixa sub micron) de tal modo que sua contribuição para a turbidez é muito reduzida. Por sua vez, isso achata as curvas de RTD e, conseqüentemente, afeta a variância. Portanto, embora os índices de mistura aqui propostos funcionem bem, eles são influenciados pelo tamanho (especificamente, a seção transversal de espalhamento) das partículas geradas durante o escoamento ao longo da rosca.

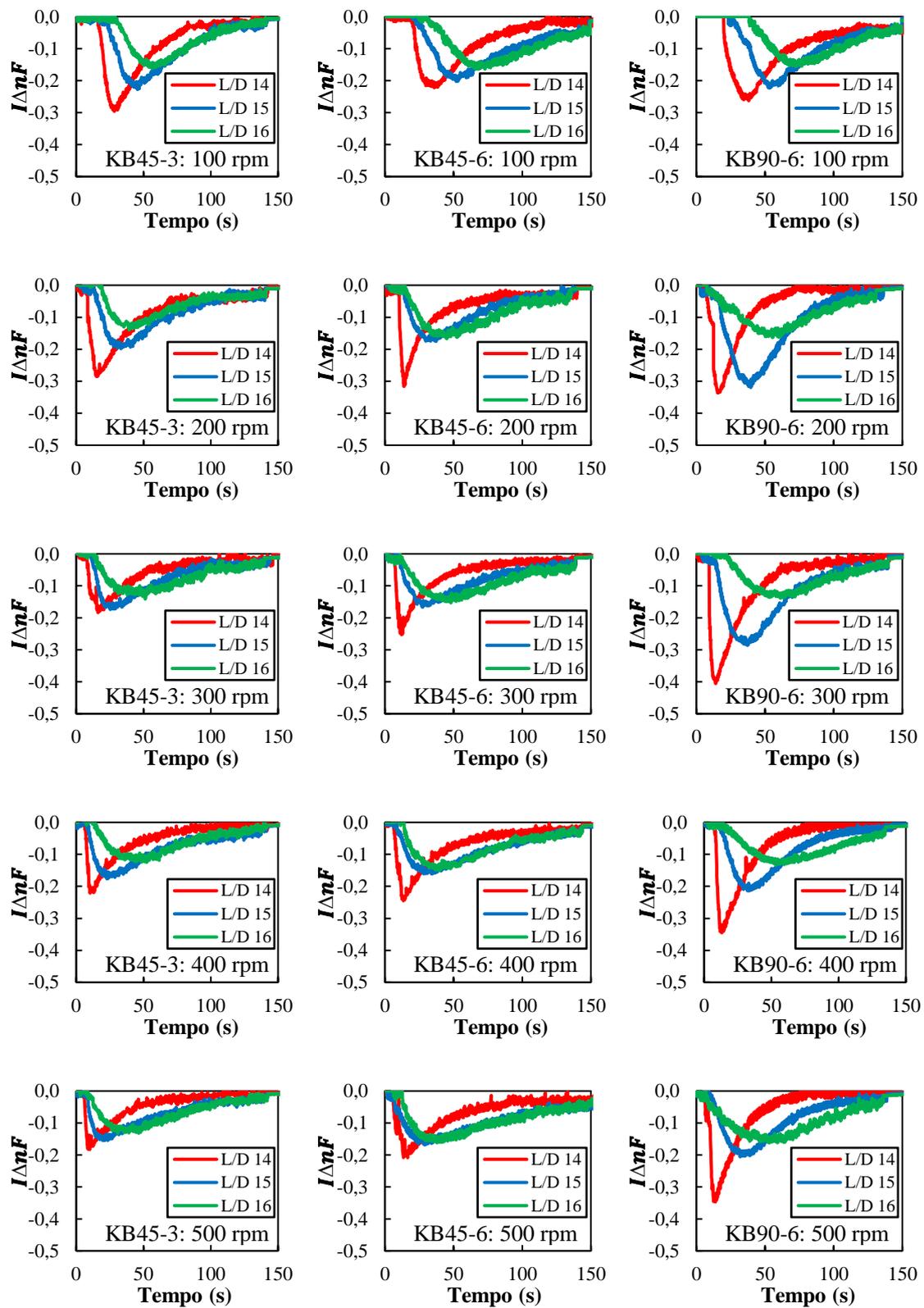


Figura 4.38 - Intensidade de birrefringência de forma ($I_{\Delta n F}$) ao longo da zona de mistura ($L/D = 14, 15$ e 16) para os diferentes perfis de rosca: KB45-3, KB45-6 e KB90-6 nas várias velocidades de rotação de rosca (100 a 500 rpm)

Por fim, a junção dos dados previamente apresentados nas Fig. 4.36 e Fig. 4.37 foi feita de tal modo a chegar-se no gráfico de mistura dispersiva versus mistura distributiva em função dos diferentes elementos de malaxagem que, é o objetivo principal deste trabalho e, está mostrado na Fig. 4.39.

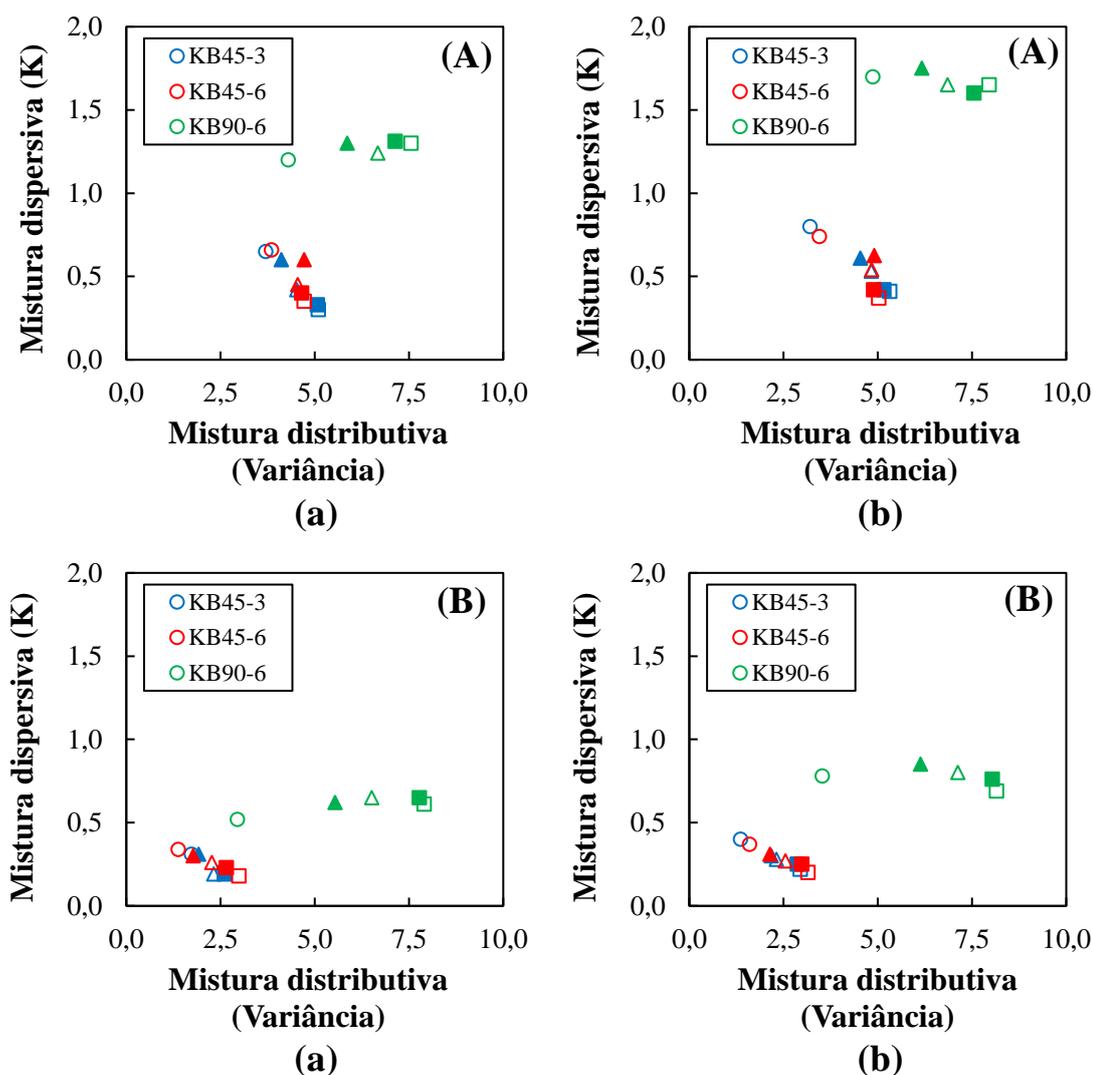


Figura 4.39 - Mapeamento do desempenho de mistura nas temperaturas de 220 °C (A) e 230 °C (B): índice de mistura dispersiva (K) versus índice de mistura distributiva (σ^2) para diferentes configurações de perfil de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6) e velocidades de rosca (O - 100 rpm, ▲ - 200 rpm, △ - 300 rpm, ■ - 400 rpm e □ - 500 rpm) nas portas: (a) L/D = 14 e (b) L/D = 15

A Fig. 4.39 mapeia o desempenho de mistura dispersiva e distributiva dos três elementos de malaxagem investigados neste estudo, considerando as

distintas localizações axiais (exceto em $L/D = 16$ pelas razões discutidas acima) e a faixa de velocidades de rotação de rosca testadas. Os dados mudam para níveis mais altos de mistura distributiva e dispersiva à medida que a fusão progride com maiores valores para $L/D = 15$. De modo geral, níveis mais altos de mistura distributiva e dispersiva são alcançados ao se usar o perfil de rosca com os elementos de 90° (KB90-6) quando comparados com os elementos de 45° , com valores três vezes maiores de mistura distributiva e duas vezes maiores de mistura dispersiva na temperatura de 230°C e 1,5 vezes maior de mistura distributiva e três vezes maiores de mistura dispersiva na temperatura de 220°C . Esta diferença de relações para as duas temperaturas deve-se ao fato de que a redução de temperatura aumentou consideravelmente os níveis de mistura dispersiva, porém pouco afetou os níveis de mistura distributiva que permaneceram em uma faixa semelhante de magnitude.

Outro ponto a se destacar é que o desempenho de mistura dos dois perfis com um ângulo de 45° entre seus discos, KB45-3 e KB45-6, é praticamente igual, ou seja, a espessura dos discos KB45 (3 ou 6 mm) não parece ter efeito significativo. Os níveis mais altos de mistura dispersiva são alcançados com velocidades mais baixas devido a apresentarem tempos de residência mais altos, enquanto a mistura distributiva é promovida por velocidades mais altas.

5 CONCLUSÕES

O sistema de detecção óptica desenvolvido neste trabalho foi capaz de realizar o monitoramento em tempo real do fundido polimérico durante a extrusão, em diferentes condições de mistura e, durante cisalhamento controlado em um microscópio óptico de luz polarizada. Foi possível constatar que todo o aparato de medição apresenta sensibilidade para as diferentes condições de operação, bem como à variação da concentração em peso dos traçadores (na extrusão). Também foi verificado que o sistema apresenta boa reprodutibilidade nas medições, com as curvas medidas de DTR para uma mesma condição de operação apresentando uma variação inferior a 10 % dos parâmetros temporais (t_n e t_i) e dos parâmetros geométricos (σ^2 e Área) das curvas.

Para o monitoramento óptico no MOLP, encontrou-se um aumento da intensidade de luz transmitida com a redução da temperatura, com o aumento do cisalhamento controlado imposto pelo sistema Linkam CSS450 e com a redução da concentração de segunda fase polimérica, uma vez que os polímeros utilizados neste trabalho possuíam polarizabilidades de sinais contrários. Tempos de relaxação poliméricos se tornaram menores com o aumento da temperatura de medida e o efeito de cristalização induzida pelo fluxo (FIC) do PA6 também é reduzido para maiores temperaturas. Além disso, curvas obtidas com o método de Ozawa mostraram que mesmo para taxas de cisalhamento ditas moderadas (10 s^{-1}), há uma alteração de morfologia interna com o estiramento da estrutura presente. Medidas adicionais do comportamento térmico e reológico dos polímeros foram feitas por DSC e em dois reômetros distintos. Verificou-se que a razão de viscosidades de todas as combinações poliméricas utilizadas neste trabalho não era favorável à cominuição e, que a cristalização do PA6 é favorecida com taxas de resfriamento mais lentas.

Para o monitoramento *on-line*, uma configuração experimental contendo um barril modular modificado de uma extrusora dupla rosca interpenetrante co-rotativa e o mesmo dispositivo óptico utilizado no MOLP foi utilizada com sucesso para monitorar em tempo real os níveis de mistura dispersiva e distributiva de uma poliamida 6 em uma matriz poliestirênica. Enquanto se operava em

condições de estado estacionário, parte do fundido foi desviada *on-line* do fluxo principal em locais específicos ao longo da extrusora ($L/D = 13, 14, 15$ e 16). Curvas DTR obtidas medindo-se turbidez e birrefringência foram utilizadas para se estimar a influência de diferentes elementos de malaxagem na capacidade de mistura. Como o objetivo principal deste trabalho era analisar a influência destes diferentes elementos de malaxagem, testaram-se três configurações de rosca (KB45-3, KB45-6 e KB90-6), cuja única diferença entre elas residia na constituição da zona de mistura.

Primeiramente, estudou-se o efeito de cada configuração de rosca no fluxo de saída polimérico, onde verificou-se que os elementos de malaxagem com ângulos de 90° entre seus discos, por possuírem uma menor capacidade de bombeamento de material ao longo da zona de mistura, foram os únicos com a capacidade de bombear material antes do início da zona de mistura em $L/D = 13$. Testes posteriores a respeito das temperaturas locais em cada posição de medida mostraram que estes elementos KB90 também elevavam a temperatura de forma mais acentuada que os elementos KB45. Além disso, observou-se que o aumento da velocidade de rotação de rosca provoca uma diminuição da viscosidade dos polímeros provavelmente devido ao aumento da dissipação viscosa, verificada no aumento da temperatura ao longo da seção de mistura.

Analisando-se os valores obtidos de energia mecânica específica (EME), encontrou-se um maior nível de cisalhamento proporcionado pela configuração KB90-6, o que serviu como um indicativo do que se esperar nas análises posteriores utilizando os índices de mistura adotados.

Relativamente à análise da influência da geometria dos elementos de malaxagem na mistura, utilizou-se parâmetros extraídos da função pulso, variância (σ^2) e área total (K), obtidos das curvas DTR coletadas em cada condição experimental, como índices de mistura. Os resultados demonstraram que a geometria KB90-6 fornece melhor mistura dispersiva e distributiva e, que, comparando-se as duas configurações com o ângulo de 45° , KB45-3 e KB45-6, as diferenças são praticamente inexistentes. Assim, os resultados mostram que os elementos utilizados na zona de mistura têm impactos distintos de acordo

com suas características, porém, a importância do ângulo entre os discos é maior que a espessura destes discos.

No geral, é possível concluir que a utilização de um dispositivo de medição de propriedades ópticas em tempo real durante o processo de extrusão permite que se possa obter uma quantidade considerável de informações referentes à mistura dos componentes poliméricos no processo de extrusão. Os resultados obtidos são promissores, pois ambos os índices selecionados mostraram ser eficientes e versáteis além do bônus de fácil obtenção o que por si só já se caracteriza como uma grande vantagem perante os índices de difícil obtenção comumente encontrados na literatura. E ainda foi demonstrado que a utilização de métodos de caracterização *on-line* fornece resultados mais realistas sobre o material durante o processamento, permitindo uma caracterização mais precisa dos materiais fundidos e, conseqüentemente, do processo de extrusão que não seria possível a partir de métodos *off-line*.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos ao longo de toda a extensão do meu projeto de doutorado e já apresentados, alguns pontos surgiram como possíveis continuações e ficam como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar o estudo de cristalização induzida por fluxo não isotérmica do PA6 com a presença de extensores de cadeia. Já que os extensores de cadeia elevam a massa molar da poliamida no estado fundido e, ter-se-ia um comportamento viscoelástico para maiores taxas de cisalhamento.
- Quantificar o comportamento óptico do PS Styrolution, que serviu de matriz polimérica nas medidas *on-line* na extrusão, para se comparar com as medidas obtidas com o PS N2560 e, portanto, ter-se uma influência do fator viscosidade nas medidas de birrefringência e turbidez para um mesmo polímero.
- Dar continuidade ao monitoramento *on-line* dos níveis de mistura para outros polímeros como segunda fase (PMMA era uma outra boa opção no início do trabalho).
- Realizar o monitoramento *on-line* dos níveis de mistura variando-se a quantidade de elementos de malaxagem para cada perfil de análise. Por exemplo: um perfil com 1 elemento KB45°, outro perfil com 2 elementos KB45° e um terceiro perfil com 3 elementos KB45°.
- Realizar o monitoramento *on-line* dos níveis de mistura com outros tipos de elementos de malaxagem além dos utilizados neste trabalho, um bom exemplo são elementos de condução do tipo turbina que possuem certo nível de mistura distributiva. Cada vez mais elementos com geometrias mais complexas estão ganhando espaço nas pesquisas científicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L.A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holand, 2003.
- [2] C. Rauwendaal, *Mixing in Polymer Processing*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1991.
- [3] T. Mélo, S.V. Canevarolo, An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion, *Polymer Engineering and Science*. 42 (**2002**) 170–181. <https://doi.org/10.1002/pen.10938>.
- [4] T.J.A. Mélo, S.V. Canevarolo, In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing, *Polymer Engineering and Science*. 45 (**2005**) 11–19. <https://doi.org/10.1002/pen.20224>.
- [5] L.A. Pinheiro, C.S. Bittencourt, S.V. Canevarolo, Real time assessment of the compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends during extrusion, *Polymer Engineering and Science*. 50 (**2010**) 826–834. <https://doi.org/10.1002/pen.21594>.
- [6] L. Zborowski, S.V. Canevarolo, In-line monitoring of droplets deformation and recovering and polymer degradation during extrusion, *Polymer Testing*. 31 (**2012**) 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.11.004>.
- [7] L. Zborowski, S.V. Canevarolo, In-line turbidity monitoring of the second phase droplets deformation during extrusion, *Polym Eng Sci*. 53 (**2013**) 2422–2428. <https://doi.org/10.1002/pen.23490>.
- [8] K. Soares, A.M.C. Santos, S.V. Canevarolo, In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion, *Polym Test*. 30 (**2011**) 848–855. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.08.007>.
- [9] A.M.C. Santos, C.A. Cáceres, L.S. Calixto, L. Zborowski, S. V. Canevarolo, In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion, *Polym Eng Sci*. 54 (**2014**) 386–395. <https://doi.org/10.1002/pen.23569>.

- [10] J. Silva, A.C. Santos, S.V. Canevarolo, In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics, *Polymer Testing*. 41 (2015) 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.10.007>.
- [11] O.S. Carneiro, J.A. Covas, J.A. Ferreira, M.F. Cerqueira, On-line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin-screw extruder, *Polym Test*. 23 (2004) 925–937. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.05.001>.
- [12] R.P. Leite, Influência da geometria dos parafusos da extrusora na dispersão de nanocompósitos, *Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho*, 2020.
- [13] L.A. Bicalho, J.A. Covas, S.V. Canevarolo, Online optical monitoring of polymer melting in a twin-screw extruder, *Polym Eng Sci*. 60 (2020) 2163–2175. <https://doi.org/10.1002/pen.25460>.
- [14] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física: Eletromagnetismo*, 1st ed., Grupo Gen-LTC, New York, USA, 2000.
- [15] B. Kahr, K. Claborn, The lives of Malus and his bicentennial law, *ChemPhysChem*. 9 (2008) 43–58. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700173>.
- [16] W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, 1st ed., Springer Laboratory, Heidelberg, Germany, 2007.
- [17] K. Søndergaard, J. Lyngaae-Jørgensen, *Rheo-physics of Multiphase Polymer Systems: Characterization by Rheo-optical Techniques*, 1st ed., Technomic Pub. Co, Lancaster, USA, 1995.
- [18] G.H. Meeten, *Optical Properties of Polymers*, 1st ed., Elsevier Science Publishing, New York, USA, 1986.
- [19] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.
- [20] H.C. Van de Hulst, *Light scattering by small particles*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.
- [21] W. Becker, V. Guschin, I. Mikonsaari, U. Teipel, S. Kölle, P. Weiss, Turbidimetric method for the determination of particle sizes in

- polypropylene/clay-composites during extrusion, *Anal Bioanal Chem.* 409 (2017) 741–751. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0038-3>.
- [22] E. Hecht, *Óptica*, 2nd ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 2002.
- [23] B.E. Sørensen, A revised Michel-Lévy interference colour chart based on first-principles calculations, *European Journal of Mineralogy.* 25 (2013) 5–10. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2252>.
- [24] Y. Okada, O. Urakawa, T. Inoue, Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule, *Polymer.* 48 (2016) 1073–1078. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.74>.
- [25] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 7th ed., Cambridge University Press, London, United Kingdom, 1999.
- [26] A. Tagaya, Y. Koike, Compensation and control of the birefringence of polymers for photonics, *Polymer Journal.* 44 (2012) 306–314. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.141>.
- [27] F.A. Morrison, *Understanding Rheology*, 1st ed., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2001.
- [28] A. Blass, *Processamento de polímeros*, 2nd ed., UFSC, Palhoça, Brazil, 1988.
- [29] B.H. Maddock, A visual analysis of flow and mixing, *Soc. Plast. Eng. J.* 15 (1959) 383.
- [30] C.I. Chung, *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 2000.
- [31] Z. Tadmor, Fundamentals of plasticating extrusion. I. A theoretical model for melting, *Polymer Engineering and Science.* 6 (1966) 185–190. <https://doi.org/10.1002/pen.760060303>.
- [32] A.V. Machado, J.A. Covas, M. Van Duin, Evolution of morphology and of chemical conversion along the screw in a corotating twin-screw extruder, *Journal of Applied Polymer Science.* 71 (1999) 135–141. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990103\)71:1<135::AID-APP16>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990103)71:1<135::AID-APP16>3.0.CO;2-M).

- [33] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 5th ed., Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 2001.
- [34] J.R. Wagner, H.F. Giles, *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, 2nd ed., William Andrew Co., New York, USA, 2013.
- [35] J.L. White, *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles*, 2nd ed., Hanser Publishers, New York, USA, 2010.
- [36] Z. Tadmor, C.G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2006.
- [37] M. Hyvärinen, R. Jabeen, T. Kärki, The modelling of extrusion processes for polymers: A review, *Polymers*. 12 (2020) 1306. <https://doi.org/10.3390/polym12061306>.
- [38] A. Dreiblatt, K. Eise, *Intermeshing Corotating Twin-Screw Extruders*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1991.
- [39] K. Kohlgrüber, *Co-Rotating Twin-screw Extruders: Fundamentals, Technology and Applications*, 1st ed., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich, Germany, 2007.
- [40] I. Manas-Zloczower, *Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag GmbH & Co, Munich, Germany, 2009.
- [41] N. Domingues, A. Gaspar-Cunha, J.A. Covas, A quantitative approach to assess the mixing ability of single-screw extruders for polymer extrusion, *Journal of Polymer Engineering*. 32 (2012) 81–93. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2012-0501>.
- [42] J. Wei, X.L. Liang, D.B. Chen, Y.L. Yang, D.M. Zhou, Evaluation of the mixing performance for one novel twin screw kneader with particle tracking, *Polym Eng Sci*. 54 (2014) 2407–2419. <https://doi.org/10.1002/pen.23786>.
- [43] S.O. Carson, J.M. Maia, J.A. Covas, A new extensional mixing element for improved dispersive mixing in twin-screw extrusion, Part 2: Experimental validation for immiscible polymer blends, *Advances in Polymer Technology*. 37 (2018) 167–175. <https://doi.org/10.1002/adv.21653>.

- [44] V. Pandey, T. Chen, M. Guo, J.M. Maia, Simple and immediate quantitative evaluation of dispersive mixing, *Polym Test.* 88 (2020) 106587. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106587>.
- [45] A. Sarhangi Fard, P.D. Anderson, Simulation of distributive mixing inside mixing elements of co-rotating twin-screw extruders, *Computers and Fluids.* 87 (2013) 79–91. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.01.030>.
- [46] X.-M. Zhang, L.-F. Feng, W.-X. Chen, G.-H. Hu, Numerical simulation and experimental validation of mixing performance of kneading discs in a twin screw extruder, *Polym Eng Sci.* 49 (2009) 1772–1783. <https://doi.org/10.1002/pen.21404>.
- [47] W. Wang, I. Manas-Zloczower, M. Kaufman, Characterization of distributive mixing in polymer processing equipment using renyi entropies, *International Polymer Processing.* 16 (2001) 315–322. <https://doi.org/10.3139/217.1653>.
- [48] K. Alemaskin, I. Manas-Zloczower, M. Kaufman, Index for simultaneous dispersive and distributive mixing characterization in processing equipment, in: *International Polymer Processing, Munich, Germany, 2004*: pp. 327–334.
- [49] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems, *Chem Eng Sci.* 2 (1953) 1–13. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1).
- [50] M. Sebastian Escotet-Espinoza, S. Moghtadernejad, S. Oka, Y. Wang, A. Roman-Ospino, E. Schäfer, P. Cappuyns, I. Van Assche, M. Futran, M. Ierapetritou, F. Muzzio, Effect of tracer material properties on the residence time distribution (RTD) of continuous powder blending operations. Part I of II: Experimental evaluation, *Powder Technol.* 342 (2019) 744–763. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.10.040>.
- [51] A. Lepschi, G. Gerstorfer, J. Miethlinger, Determining the residence time distribution of various screw elements in a co-rotating twin-screw extruder by means of fluorescence spectroscopy, *AIP Conf Proc.* 1664 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4918385>.

- [52] A.E. Rodrigues, Residence time distribution (RTD) revisited, *Chemical Engineering Science*. 230 (2021) 116188. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116188>.
- [53] J. Wesholowski, A. Berghaus, M. Thommes, Investigations concerning the residence time distribution of twin-screw-extrusion processes as indicator for inherent mixing, *Pharmaceutics*. 10 (2018) 207. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10040207>.
- [54] C. Park, J. Lee, H. Cho, Y. Kim, S. Cho, I. Moon, Strategies for evaluating distributive mixing of multimodal Lagrangian particles with novel bimodal bin count variance, *Powder Technology*. 325 (2018) 687–697. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.014>.
- [55] E.C. Teixeira, R. do Nascimento Siqueira, Performance assessment of hydraulic efficiency indexes, *Journal of Environmental Engineering*. 134 (2008) 851–859. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2008\)134:10\(851\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:10(851)).
- [56] S. V. Canevarolo, T.J.A. Mélo, J.A. Covas, O.S. Carneiro, Direct method for deconvoluting two residence time distribution curves, in: *International Polymer Processing*, Montreal, Canada, 2001: pp. 334–340. <https://doi.org/10.3139/217.1660>.
- [57] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, 1st ed., Wiley VCH, New Dehli, India, 2015.
- [58] G.I. Taylor, The formation of emulsions in definable fields of flow, in: *Proceedings of the Royal Society of London, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1934: pp. 501–523.
- [59] I. Delaby, B. Ernst, D. Froelich, R. Muller, Droplet deformation in immiscible polymer blends during transient uniaxial elongational flow, *Polymer Engineering & Science*. 36 (1996) 1627–1635. <https://doi.org/10.1002/pen.10559>.
- [60] H.P. Grace, Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such

- systems, *Chem Eng Commun.* 14 (1982) 225–277. <https://doi.org/10.1080/00986448208911047>.
- [61] K. Verhulst, P. Moldenaers, M. Minale, Drop shape dynamics of a Newtonian drop in a non-Newtonian matrix during transient and steady shear flow, *J. of Rheology.* 51 (2007) 261–273. <https://doi.org/10.1122/1.2426973>.
- [62] K. Verhulst, R. Cardinaels, P. Moldenaers, Y. Renardy, S. Afkhami, Influence of viscoelasticity on drop deformation and orientation in shear flow, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 156 (2009) 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2008.06.007>.
- [63] U. Sundararaj, C.W. Macosko, Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization, *Macromolecules.* 28 (1995) 2647–2657. <https://doi.org/10.1021/ma00112a009>.
- [64] R.A. Debruijn, Deformation and break-up of drops in simple shear flows, Ph.D Thesis, Eindhoven University of Technology, 1989.
- [65] G.W.M. Peters, S. Hansen, H.E.H. Meijer, Constitutive modeling of dispersive mixtures, *J. of Rheology.* 45 (2001) 659–689. <https://doi.org/10.1122/1.1366714>.
- [66] H. Fang, F. Mighri, A. Ajji, P. Cassagnau, S. Elkoun, Flow behavior in a corotating twin-screw extruder of pure polymers and blends: Characterization by fluorescence monitoring technique, *J Appl Polym Sci.* 120 (2011) 2304–2312. <https://doi.org/10.1002/app.33414>.
- [67] H. Potente, M. Bastian, A. Gehring, M. Stephan, P. Potschke, Experimental investigation of the morphology development of polyblends in corotating twin-screw extruders, *Journal of Applied Polymer Science.* 76 (2000) 708–721. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000502\)76:5<708:AID-APP13>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000502)76:5<708:AID-APP13>3.0.CO;2-1).
- [68] J.K. Lee, C.D. Han, Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer.* 40 (1999) 6277–6296. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00022-1).

- [69] L. Levitt, C.W. Macosko, S.D. Pearson, Influence of normal stress difference on polymer drop deformation, *Polymer Engineering & Science*. 36 (1996) 1647–1655. <https://doi.org/10.1002/pen.10561>.
- [70] I. Alig, B. Steinhoff, D. Lellinger, Monitoring of polymer melt processing, *Measurement Science and Technology*. 21 (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/6/062001>.
- [71] S.E. Barnes, M.G. Sibley, H.G.M. Edwards, P.D. Coates, Process monitoring of polymer melts using in-line spectroscopy, *Transactions of the Institute of Measurement & Control*. 29 (2007) 453–465. <https://doi.org/10.1177/0142331207084336>.
- [72] L.P. Barros, S.V. Canevarolo, D. Klein, J. Maia, On-line ATR-MIR for real-time quantification of chemistry kinetics along the barrel in extrusion-based processes, *Polymer Testing*. 103 (2021) 107350. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107350>.
- [73] K.B. Migler, E.K. Hobbie, F. Qiao, In line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow, *Polymer Engineering and Science*. 39 (1999) 2282–2291. <https://doi.org/10.1002/pen.11616>.
- [74] S. Li, K. Migler, E. Hobbie, H. Kramer, E. Amis, Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion, *J Polym Sci B Polym Phys*. 35 (1997) 2935–2943. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199712\)35:17<2935::AID-POLB16>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199712)35:17<2935::AID-POLB16>3.0.CO;2-8).
- [75] D.R. França, C.K. Jen, K.T. Nguyen, R. Gendron, Ultrasonic in-line monitoring of polymer extrusion, *Polymer Engineering & Science*. 40 (2000) 82–94. <https://doi.org/10.1002/pen.11141>.
- [76] N. Noda, Y.-H. Lee, A.J. Bur, V.M. Prabhu, C.R. Snyder, S.C. Roth, M. McBrearty, Dielectric properties of nylon 6/clay nanocomposites from on-line process monitoring and off-line measurements, *Polymer*. 46 (2005) 7201–7217. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.046>.
- [77] F.O.C. Bernardo, J.M. Silva, S. V. Canevarolo, Dispersed particle size characterization by in-line turbidimetry during polymer extrusion, *Polym Test*. 70 (2018) 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.005>.

- [78] P.D. Coates, S.E. Barnes, M.G. Sibley, E.C. Brown, H.G.M. Edwards, I.J. Scowen, In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion, *Polymer*. 44 (2003) 5937–5949. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00544-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00544-5).
- [79] G.W.M. Peters, L. Balzano, R.J.A. Steenbakkers, *Handbook of Polymer Crystallization*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2013.
- [80] D.V. Rosato, M.G. Rosato, *Injection Molding Handbook*, 3rd ed., Springer, Berlin, Germany, 2000.
- [81] W.B. Wong, V.G. de Bie, M.A. Hulsen, P.D. Anderson, Numerical modeling of the blend morphology evolution in twin-screw extruders, *Macromolecular Theory Simulations*. 31 (2022) 2270005. <https://doi.org/10.1002/mats.202270005>.
- [82] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes: Initial morphology requirements for making porous membrane by stretching, *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 21 (2005) 199–216. <https://doi.org/10.1177/8756087905057085>.
- [83] M. Boutaous, P. Bourgin, M. Zinet, Thermally and flow induced crystallization of polymers at low shear rate, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 165 (2010) 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.12.005>.
- [84] G. Reiter, G.R. Strobl, *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, 1st ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Germany, 2007.
- [85] Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida, T. Kanaya, Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 2095–2103. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.008>.
- [86] G. Lamberti, Flow induced crystallisation of polymers, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2240–2252. <https://doi.org/10.1039/C3CS60308C>.
- [87] W. Zhang, J.A. Martins, Shear-induced nonisothermal crystallization of low-density polyethylene, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 6215–6220. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.029>.

- [88] A.W. Phillips, A. Bhatia, P. Zhu, G. Edward, Shish formation and relaxation in sheared isotactic polypropylene containing nucleating particles, *Macromolecules*. 44 (2011) 3517–3528. <https://doi.org/10.1021/ma200040s>.
- [89] D. Cavallo, F. Azzurri, L. Balzano, S.S. Funari, G.C. Alfonso, Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene, *Macromolecules*. 43 (2010) 9394–9400. <https://doi.org/10.1021/ma1020193>.
- [90] L. Balzano, S. Rastogi, G.W.M. Peters, Crystallization and precursors during fast short-term shear, *Macromolecules*. 42 (2009) 2088–2092. <https://doi.org/10.1021/ma802169t>.
- [91] D. Lellinger, G. Floudas, I. Alig, Shear induced crystallization in poly(ϵ -caprolactone): Effect of shear rate, *Polymer*. 44 (2003) 5759–5769. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00633-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00633-5).
- [92] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer (Guildf)*. 12 (1971) 150–158. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90041-3).
- [93] M. Avrami, Kinetics of phase change. I General theory, *J Chem Phys*. 7 (1939) 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>.
- [94] M. Avrami, Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *J Chem Phys*. 8 (1940) 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
- [95] M. Avrami, Granulation, phase change and microstructure kinetics of phase change. III, *J Chem Phys*. 9 (1941) 177–184. <https://doi.org/10.1063/1.1750872>.
- [96] P. Sajkiewicz, L. Carpaneto, A. Wasiak, Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 5365–5370. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00934-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00934-4).
- [97] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1999.
- [98] R.E.S. Bretas, M.A. D'Ávila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, 2nd ed., EdUFSCar, São Carlos, Brazil, 2005.

- [99] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, 1st ed., Mettler Toledo Collected Applications, Columbus, USA, 2009.
- [100] R.L. Vasconcelos, S.V. Canevarolo, Rheo-optical characterization of dilute polymer mixtures under shear flow, *Polym Test.* 90 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106737>.
- [101] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*, 4th ed., Springer-Verlag, New York, USA, 2010.
- [102] V. Heshmati, A.M. Zolali, B.D. Favis, Morphology development in poly (lactic acid)/polyamide11 biobased blends: Chain mobility and interfacial interactions, *Polymer.* 120 (2017) 197–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.056>.
- [103] W. Nagatake, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J.-I. Takimoto, K. Koyama, Development of shear flow thermal rheometer for direct measurement of crystallization fraction of polymer melts under shear deformation, *Polymer.* 41 (2000) 523–531. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\) 00226-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99) 00226-8).
- [104] L.H.B. Johansen, L.B. Canto, S.V. Canevarolo, Development of an immiscible polymer/polymer/nanoparticle system to assess the location of nanoparticles by quantitative optical microscopy, *International Polymer Processing.* 31 (2016) 607–617. <https://doi.org/10.3139/217.3241>.
- [105] S.V. Canevarolo Jr, *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 3rd ed., Artliber Editora Ltda., São Carlos, Brazil, 2010.
- [106] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, 1st ed., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2003.
- [107] A.S. Caro, T. Parpaite, B. Otazaghine, A. Taguet, J.M. Lopez-Cuesta, Viscoelastic properties of polystyrene/polyamide-6 blend compatibilized with silica/polystyrene Janus hybrid nanoparticles, *Journal Rheology.* 61 (2017) 305–310. <https://doi.org/10.1122/1.4975334>.
- [108] A.K. Srivastava, S. Yang, J.-H. Lee, Negative dispersion retarder using two negative birefringence films, *Optics Express.* 23 (2015) 13108. <https://doi.org/10.1364/OE.23.013108>.

- [109] Y. Long, R.A. Shanks, Z. Stachurski, Kinetics of polymer crystallization, *Prog Polym Sci.* 20 (**1995**) 675–701. [https://doi.org/00079-6700\(95\)00002-X](https://doi.org/00079-6700(95)00002-X).
- [110] O. Bianchi, R.V.B. Oliveira, R. Fiorio, J.D.N. Martins, A.J. Zattera, L.B. Canto, Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements, *Polym Test.* 27 (**2008**) 722–729. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.05.003>.
- [111] J.M. Barbas, A.V. Machado, J.A. Covas, Processing conditions effect on dispersion evolution in a twin-screw extruder: Polypropylene-clay nanocomposites, *Chemical Engineering and Technology.* 37 (**2014**) 257–266. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300303>.
- [112] R. Guy, C.J. Chessari, J.N. Sellahewa, *Extrusion Cooking: Technologies and Applications*, 1st ed., Elsevier, New York, USA, 2001.
- [113] A.A. Mohamed, S. Hussain, M.S. Alamri, M.A. Ibraheem, A.A. Abdo Qasem, Specific mechanical energy and thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(caprolactone)/date pits composites, *International Journal of Polymer Science.* 2018 (**2018**) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/7493545>.
- [114] F.T. Fayose, Z. Huan, Specific mechanical energy requirement of a locally developed extruder for selected starchy crops, *Food Sci Technol Res.* 20 (**2014**) 793–798. <https://doi.org/10.3136/fstr.20.793>.
- [115] P.F. Teixeira, J.A. Covas, L. Hilliou, In-Line rheo-optical investigation of the dispersion of organoclay in a polymer matrix during twin-screw compounding, *Polymers (Basel).* 13 (**2021**) 2128. <https://doi.org/10.3390/polym13132128>.
- [116] DOMO Chemicals, Technical data sheet of Donamid 6 NC01, (2020). https://www.domochemicals.com/products/product-finder/TECHNYL_C202_NC/000001 (accessed June 5, 2020).
- [117] Braskem, Technical data sheet of PP H301, (2022). https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?utm_source=Site&utm

- _medium=Menu&utm_campaign=Busca-de-Produtos (accessed October 10, 2022).
- [118] INEOS, Technical data sheet of PS Styrolution 124 N/L, (2020). https://www.ineos-styrolution.com/Product/GPPS_Styrolution-PS-124NL.html (accessed June 20, 2020).
- [119] Innova, Technical data sheet of PS N2560, (2022). <http://www.innova.com.br/arquivos/documentos/produtos/EN-gpps-2560-pdf-5670293ab0382.pdf> (accessed October 10, 2022).
- [120] A.A. Askadskii, Influence of chemical structure on the properties of polymers, *Pure and Applied Chemistry*. 46 (1976) 19–27. <https://doi.org/10.1351/pac197646010019>.
- [121] S.N. Kasarova, N.G. Sultanova, I.D. Nikolov, Temperature dependence of refractive characteristics of optical plastics, *Journal of Physics: Conference Series*. 253 (2010) 12–28. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/253/1/012028>.

ANEXO A

DOMO® Engineering Plastics
Technical Data Sheet



The strength of chemicals.

DOMAMID® 6 NC01

Polyamide 6, general purpose, for injection molding, natural color

11.01.2019

TYPICAL PROPERTIES	CONDITION	STANDARD	UNIT	VALUE
PRODUCT IDENTIFICATION				
ISO 1043 abbreviation		ISO 1043		PA6
ISO 1874-1 designation		ISO 1874-1		PA6,M,14-030
PHYSICAL				
Density		ISO 1183	[g/cm ³]	1
Water absorption	T=23°C / sat.	ISO 62	[%]	10,00
Mold shrinkage parallel	72 hrs, 23°C, 50% RH	ISO 2577	[%]	0,9 - 1,1
Mold shrinkage transverse	72 hrs, 23°C, 50% RH	ISO 2577	[%]	1,0 - 1,2
RHEOLOGICAL				
Melt Volume Rate (MVR)	275 °C - 5,0 kg	ISO 1133	[cm ³ /10 min]	165
Viscosity number	96% H ₂ SO ₄	ISO 307	[ml/g]	145
MECHANICAL				
Tensile modulus	1 mm/min	ISO 527	[MPa]	dam / cond.*
Tensile strain at break	50 mm/min	ISO 527	[%]	3200 / 1000
Tensile stress at yield	50 mm/min	ISO 527	[MPa]	20 / >50
Tensile strain at yield	50 mm/min	ISO 527	[%]	80 / 40
Flexural modulus	2 mm/min	ISO 178	[MPa]	4 / 20
Flexural strength	2 mm/min	ISO 178	[MPa]	2800 / 900
Charpy unnotched	+23 °C	ISO 179/1eU	[kJ/m ²]	105 / 35
Charpy unnotched	-30°C	ISO 179/1eU	[kJ/m ²]	NB / NB
Charpy notched	+23 °C	ISO 179/1eA	[kJ/m ²]	150 / NB
Izod impact unnotched	+23 °C	ISO 180/1U	[kJ/m ²]	4,5 / 20
Izod impact notched	+23 °C	ISO 180/1A	[kJ/m ²]	NB / NB
Hardness Rockwell		ISO 2039/2	[ScaleR]	4,5 / 19
120 / -				
THERMAL				
Melting point	DSC	ISO 11357-1	[°C]	221
Heat Deflection Temperature (HDT-B)	0,45 MPa	ISO 75	[°C]	175
Heat Deflection Temperature (HDT-A)	1,80 MPa	ISO 75	[°C]	65
VICAT softening temperature	50°C/h - 50N	ISO 306	[°C]	200
ELECTRICAL				
Volume resistivity		IEC 62631-3-1	[Ω·cm]	10 ¹⁵
Surface resistivity		IEC 62631-3-2	[Ω]	10 ¹²
Comparative Tracking Index (CTI)	Solution A	IEC 60112	[V]	600
BURNING BEHAVIOUR				
Flammability	0,8 mm	UL 94	[Class]	V-2
Glow Wire Flammability Index (GWFI)	1 - 3 mm	IEC 60695-2-12	[°C]	750-850
Burning rate (FMVSS)		FMVSS 302	[mm/min]	< 100

Test run at 23°C if not differently specified, DAM state (dry as moulded).

*: conditioned according to ISO 1110

Figura A.1 - Ficha técnica da poliamida 6 Donamid® 6 NC01 da DOMO Chemicals [116]

ANEXO B



Datasheet

Review 4 (May / 18)

Polypropylene H 301

Description:

Homopolymer

H 301 is a high melt flow rate homopolymer designed for injection moulding and fiber extrusion. This product exhibits excellent processability with good melt strength and stiffness/impact strength balance. It also features low odor/taste transfer.

Applications:

Ropes, Fishing net

Processes:

Fiber Extrusion, Injection molding

Control Properties

Feature	Method	Units	Values
Melt Flow Rate (230°C/2.16 kg)	D 1238	g/10 min	10

Typical Properties

Feature	Method	Units	Values
Density	D 792	g/cm ³	0.905
Flexural Modulus - 1% Secant	D 790	MPa	1350
Tensile Strength at Yield	D 638	MPa	34
Tensile Elongation at Yield	D 638	%	11
Rockwell Hardness (R Scale)	D 785	-	98
Notched Izod Impact Strength at 23°C	D 256	J/m	25
Deflection Temperature under Load at 0.455 MPa	D 648	°C	103
Deflection Temperature under Load at 1.820 MPa	D 648	°C	53
Vicat Softening Temperature at 10 N	D 1525	°C	153

a) Injection molded specimen according to ASTM D 4101. NB = No Break.

Figura B.1 - Ficha técnica do polipropileno H301 da Braskem [117]

ANEXO C



Styrolution PS 124N/L

INEOS Styrolution - General Purpose Polystyrene

Monday, September 14, 2020

General Information

Product Description

Styrolution PS 124N/L is a general purpose polystyrene grade with a good flow characteristic and an improved heat resistance.

FEATURES

- Excellent flow properties
- Good heat resistance
- UL 94 HB (Antwerp only)

APPLICATIONS

- Blending with HIPS in FFS thermoformed cups
- Injection molded articles
- Petri dishes, cuvettes, pipettes

General

Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Africa & Middle East	• Asia Pacific	• Europe
Features	• General Purpose	• Good Flow	• Good Heat Resistance
Uses	• Blending	• Labware	
Forms	• Pellets		
Processing Method	• Extrusion	• Injection Molding	

ASTM & ISO Properties¹

Physical	Nominal Value	Unit	Test Method
Density	1.04	g/cm ³	ISO 1183
Melt Volume-Flow Rate (MVR) (200°C/5.0 kg)	12	cm ³ /10min	ISO 1133
Molding Shrinkage	0.40 to 0.60	%	ISO 294-4
Water Absorption (Saturation, 23°C)	< 0.10	%	ISO 62
Water Absorption (Equilibrium, 23°C, 50% RH)	< 0.10	%	ISO 62
Mechanical	Nominal Value	Unit	Test Method
Tensile Modulus	3200	MPa	ISO 527-2
Tensile Stress (Yield, 23°C)	50.0	MPa	ISO 527-2
Nominal Tensile Strain at Break (23°C)	2.0	%	ISO 527-2
Flexural Modulus (23°C)	3400	MPa	ISO 178
Flexural Stress (23°C)	80.0	MPa	ISO 178
Impact	Nominal Value	Unit	Test Method
Charpy Unnotched Impact Strength (23°C)	10	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Hardness	Nominal Value	Unit	Test Method
Ball Indentation Hardness	150	MPa	ISO 2039-1
Thermal	Nominal Value	Unit	Test Method
Heat Deflection Temperature ² (1.8 MPa, Annealed)	78.0	°C	ISO 75-2/A
Vicat Softening Temperature	102	°C	ASTM D1525 ³
Vicat Softening Temperature	87.0	°C	ISO 306/B50
CLTE - Flow	8.0E-5	cm/cm/°C	ISO 11359-2
Thermal Conductivity	0.16	W/m/K	DIN 52612



powered by
PROSPECTOR[®]
www.ulprospector.com

UL and the UL logo are trademarks of UL LLC © 2020. All Rights Reserved.

The information presented here was acquired by UL from the producer of the product or material or original information provider. However, UL assumes no responsibility or liability for the accuracy of the information contained on this website and strongly encourages that upon final product or material selection information is validated with the manufacturer. This website provides links to other websites owned by third parties. The content of such third party sites is not within our control, and we cannot and will not take responsibility for the information or content.

Figura C.1 - Ficha técnica do poliestireno Styrolution 124 N/L da INEOS Styrolution [118]

ANEXO D



FICHA TÉCNICA TECHNICAL DATA SHEET	POLIESTIRENO CRISTAL GENERAL PURPOSE POLYSTYRENE			N 2560		
CARACTERÍSTICAS CHARACTERISTICS <ul style="list-style-type: none"> • Alto peso molecular High molecular weight • Bom balanço de propriedades termomecânicas Balanced thermo-mechanical properties 	PROCESSOS PROCESSES <ul style="list-style-type: none"> • Injeção Injection moulding • Extrusão de chapas Extrusion plates • Extrusão e termoformagem in-line Extrusion thermoforming in-line 			APLICAÇÕES APPLICATIONS <ul style="list-style-type: none"> • Descartáveis Disposable items • Refrigeração (partes internas) Refrigeration (internal parts) • Mistura em massa com PS alto impacto Mixture with HIPS in sheet extrusion 		
PROPRIEDADES PROPERTIES	ISO			ASTM		
REOLÓGICA RHEOLOGICAL	Norma Method	Unidade Unit	Valor Value	Norma Method	Unidade Unit	Valor Value
Índice de fluidez (200°C, 5 kg) Melt flow rate (200°C, 5 Kg)	1133	g/10 min	3.8	D-1238	g/10 min	3.8
MECÂNICAS MECHANICAL						
Resistência à tração na ruptura Tensile stress at break	527	MPa	50	D-638	MPa	50
Módulo elástico por tração Tensile modulus	527	MPa	3250	D-638	MPa	3250
Resistência à flexão Flexural strength	178	MPa	85	D-790	MPa	90
TÉRMICAS THERMAL						
Temperatura de deflexão sob carga (1,8 MPa, 120°C/h) Deflection temperature under load (1.8 MPa, 120°C/h)	75	°C	84	D-648	°C	84
Temperatura de amolecimento Vicat (1 kg, 50°C/h) Vicat softening point (10 N, 50°C/h)	306	°C	96	D-1525	°C	96
FÍSICAS GENERAL						
Densidade Density	1183	g/cm³	1.05	D-792	g/cm³	1.05
Contração no molde Molding shrinkage	294	%	0.3 - 0.6	D-955	%	0.3 - 0.6
Resistência à chama - espessura 1,5 mm Flame behavior - thickness 1.5 mm	UL-94	Classe Class	HB	UL-94	Classe Class	HB

! Todos os ensaios mecânicos foram realizados a 23°C.
All indicated data were measured at 23°C.

Figura D.1 - Ficha técnica do poliestireno N2560 da Innova [119]

APÊNDICE A

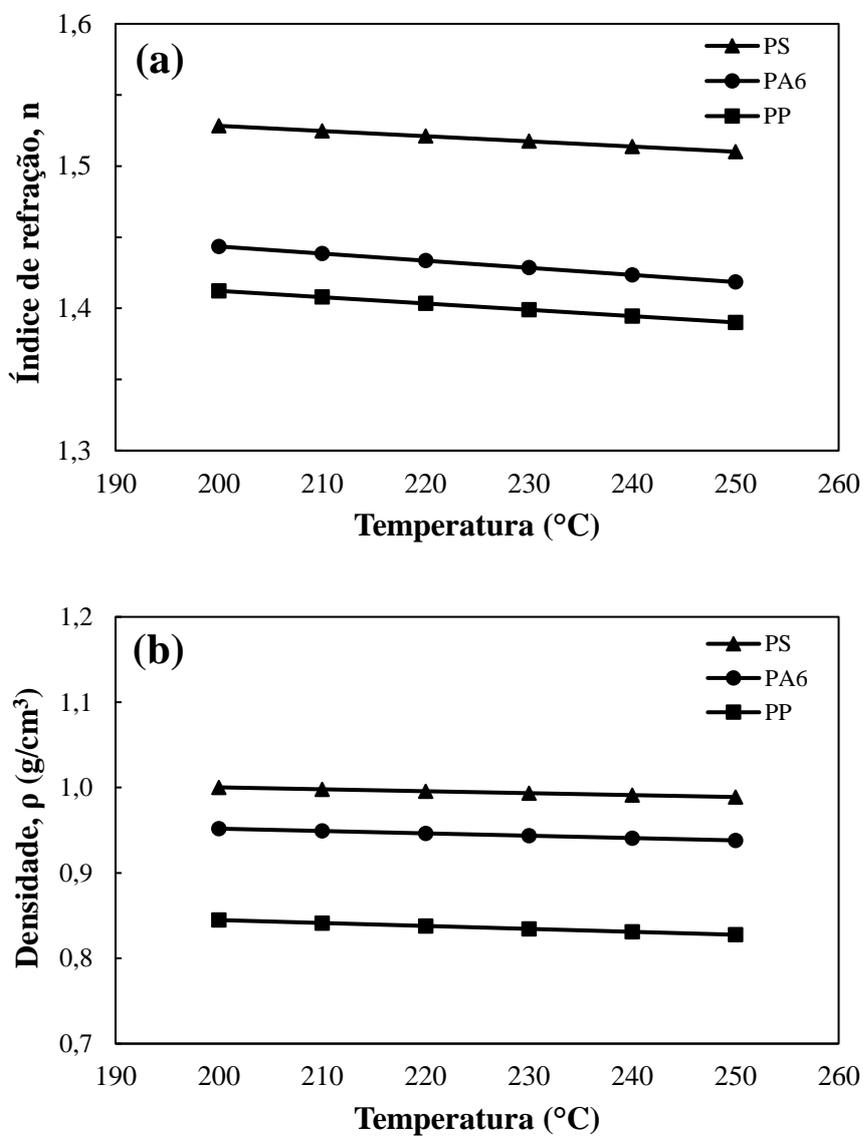


Figura A.1 - Dependência do índice de refração (a) e densidade (b) com a temperatura para os polímeros do trabalho na faixa de temperatura dos experimentos (pontos calculados a partir de dados contidos na literatura) [97,120,121]

APÊNDICE B

Neste apêndice estão mostradas as interfaces dos programas em LabVIEW 8.6, assim como os seus respectivos diagramas de blocos, utilizados na coleta de dados na extrusora Collin e no microscópio óptico.

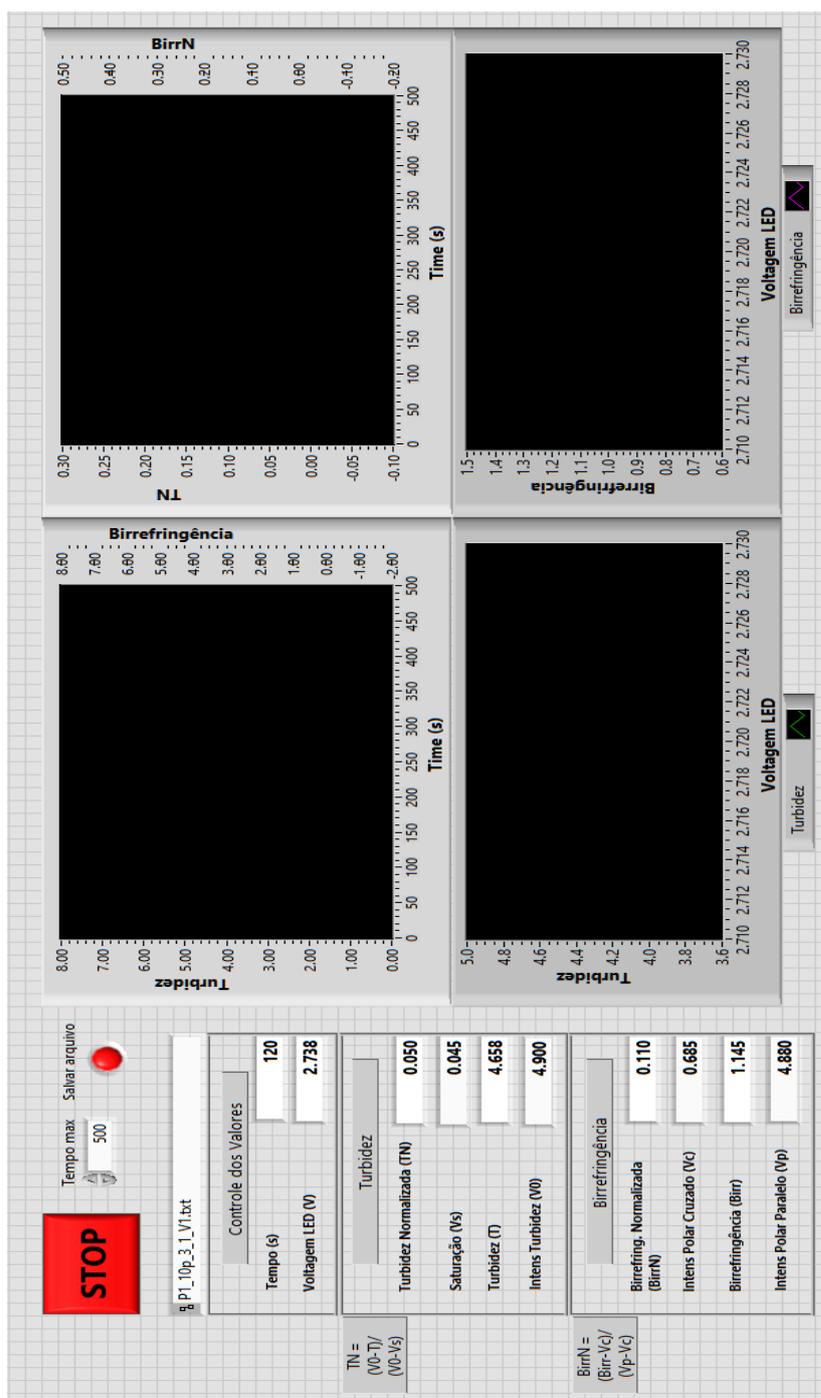


Figura B.1 - Interface do programa utilizado para coleta de dados na extrusora Collin

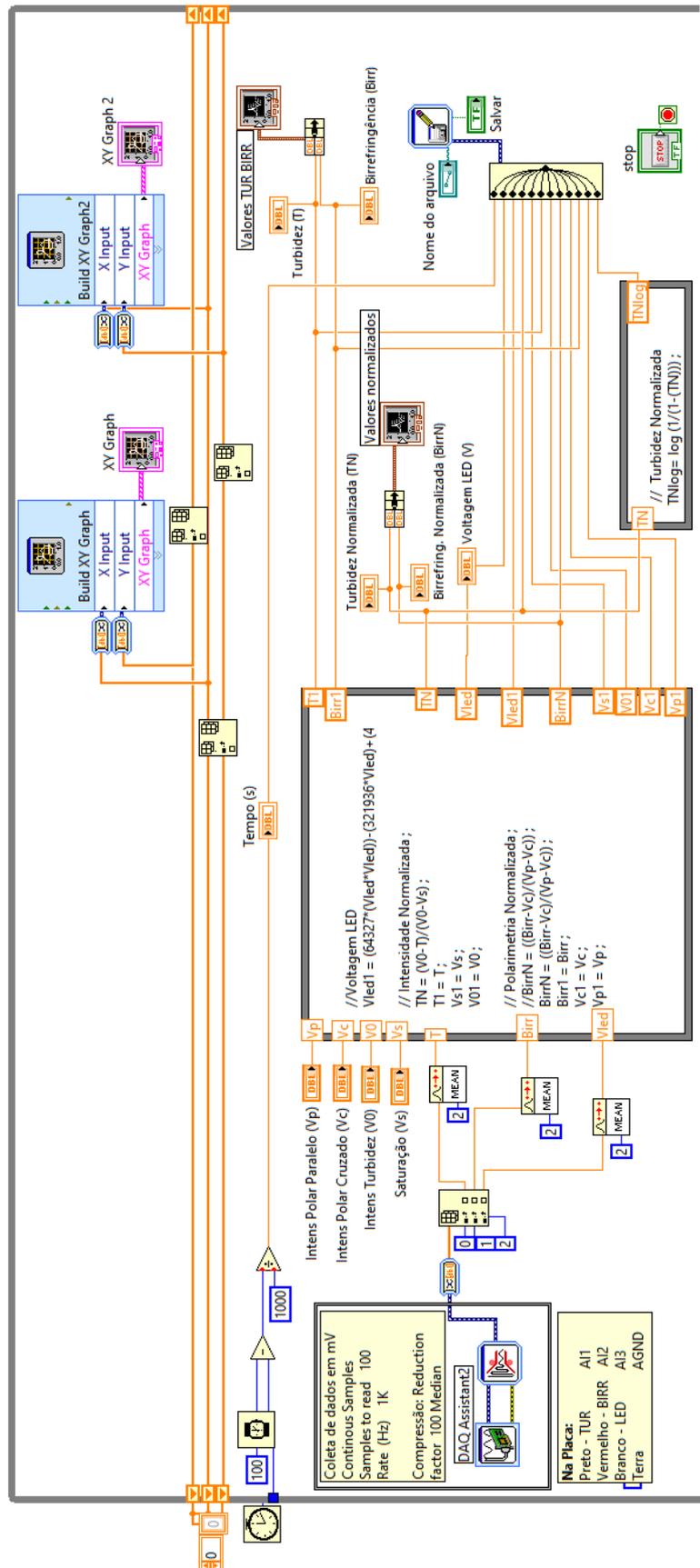


Figura B.2 - Diagrama de blocos do programa utilizado na extrusora Collin

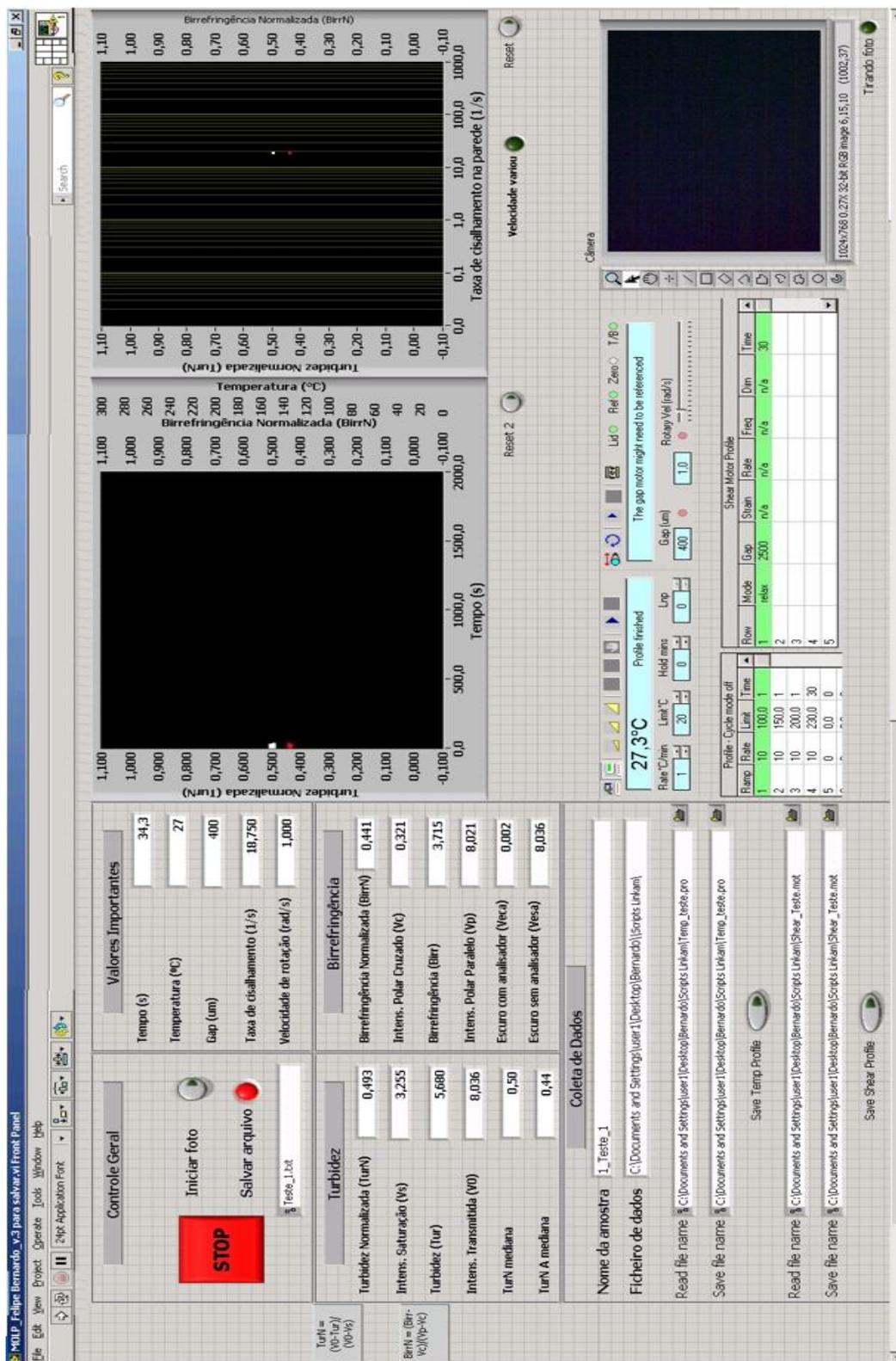


Figura B.3 - Interface do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada

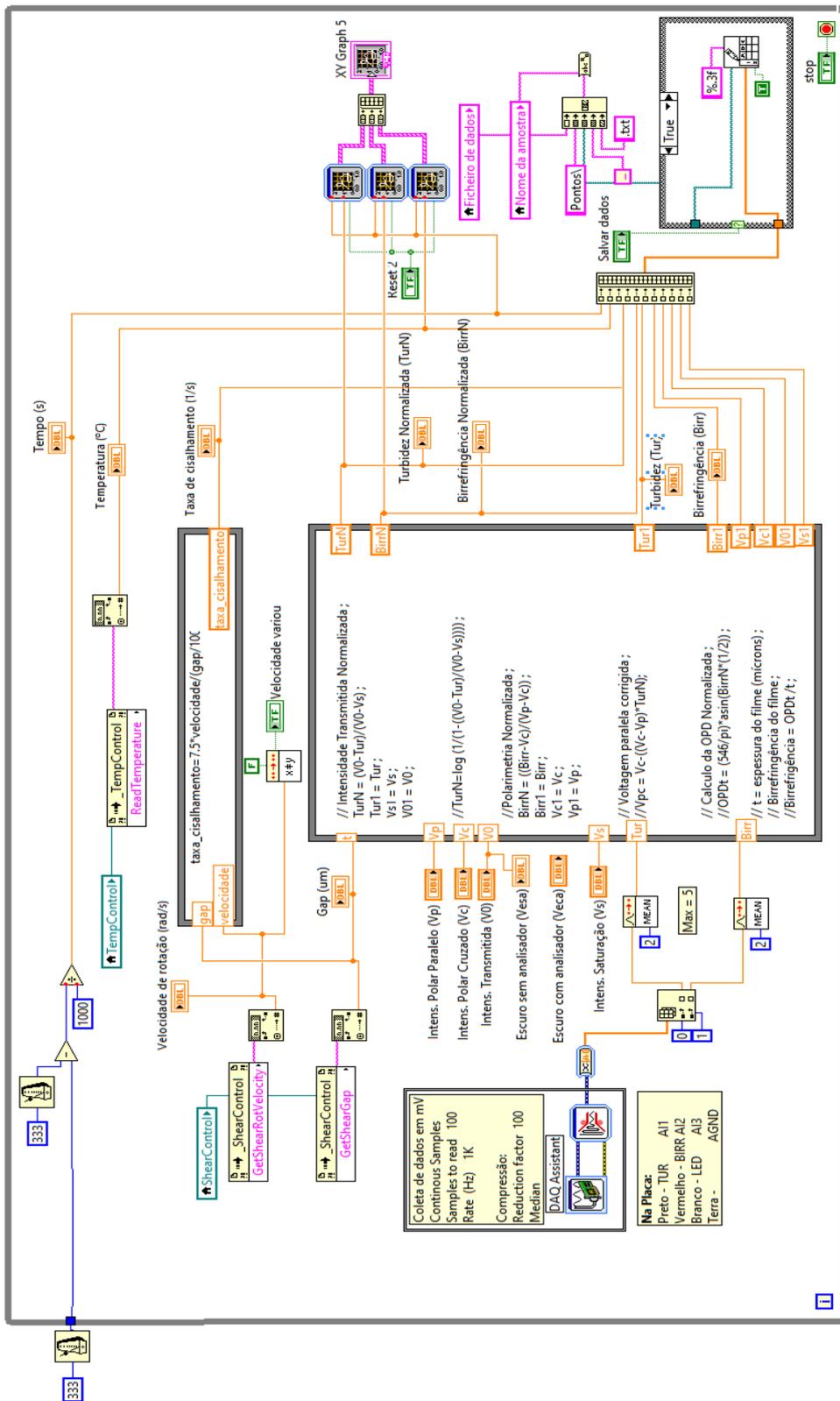


Figura B.4 - Diagrama de blocos do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada. Parte I: Controle do sinal luminoso e cálculos de turbidez e birrefringência

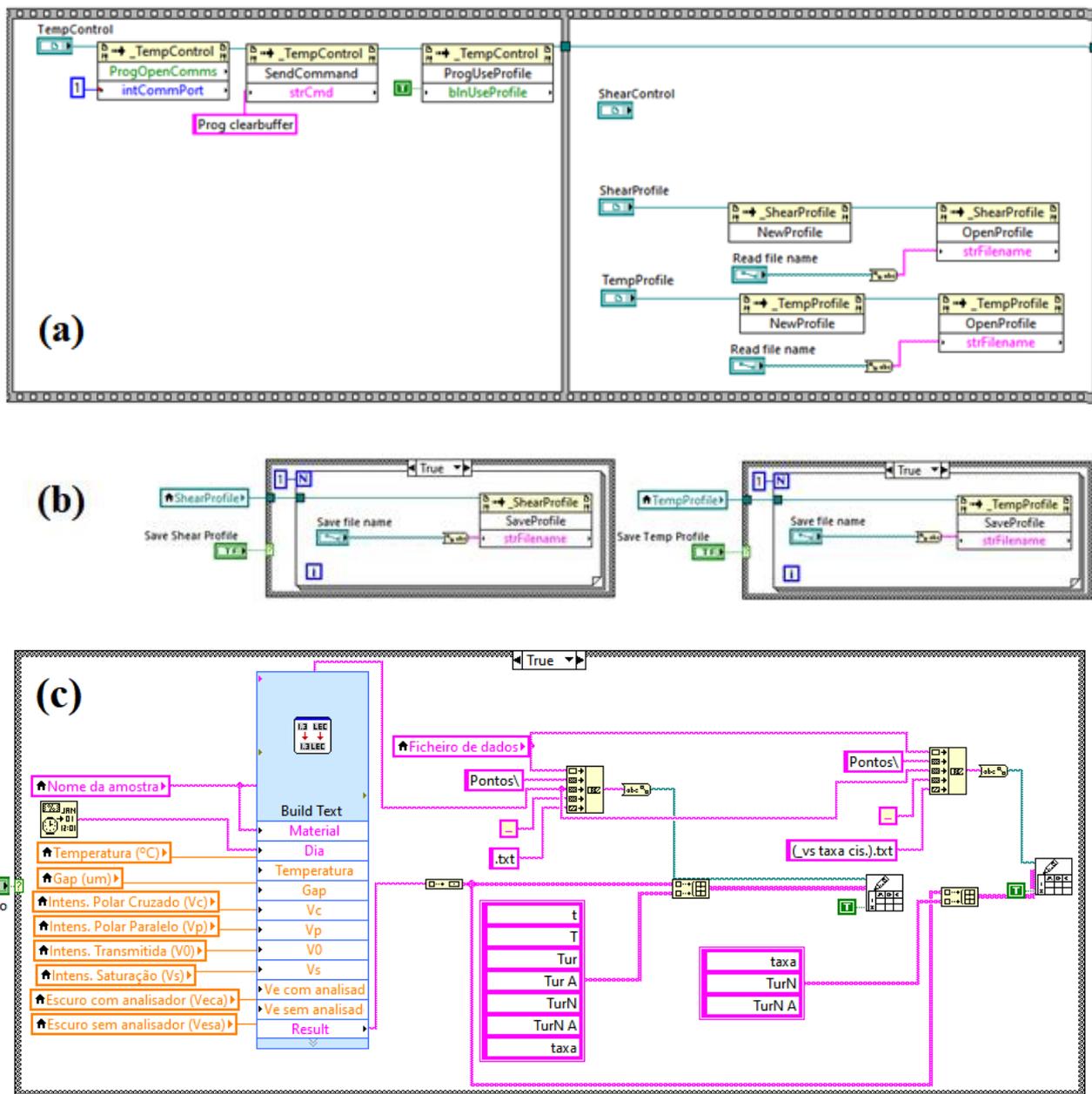


Figura B.5 - Diagrama de blocos do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada. Parte II: (a) Controle de temperatura e taxa de cisalhamento, (b) Controle dos perfis de temperatura e cisalhamento e (c) Controle da câmera

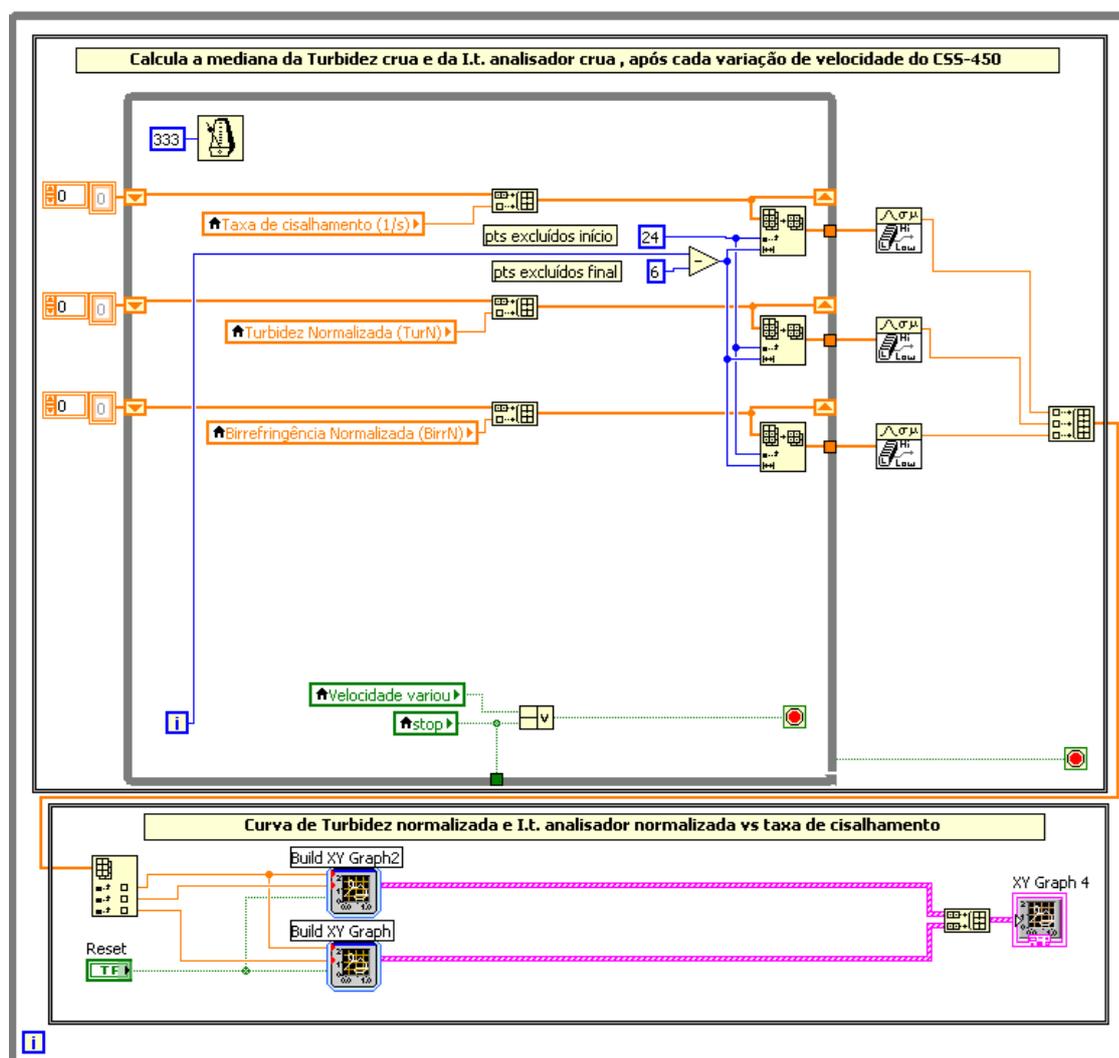


Figura B.6 - Diagrama de blocos do programa utilizado para coleta de dados no microscópio óptico de luz polarizada. Parte III: Cálculos adicionais

APÊNDICE C

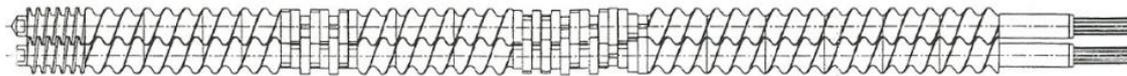


Figura C.1 - Perfil de rosca completo utilizado nas extrusões de preparo das misturas poliméricas na extrusora B&P MP-2019

Tabela C.1 - Descrição dos elementos de rosca na extrusora B&P MP-2019

Tamanho na rosca (mm)	Tipo de elemento	Perfil de rosca
0 a 114	EC	4x GL19/20/28,5R
114 a 133	EC	1x GL19/10/19R
133 a 152	EM	1x KB19/30/4/19R
152 a 161,5	EM	1x KB19/60/4/9,5R
161,5 a 218,5	EM	3x KB19/90/4/19R
218,5 a 294,5	EC	4x GL19/10/19R
294,5 a 332,5	EM	2x KB19/60/4/19R
332,5 a 446,5	EC	4x GL19/20/28,5R
446,5 a 475	EC	1x GL19/10/28,5R

A Fig. C.2 apresenta a explicação das denominações dos elementos de rosca presentes na Tabela C.1.

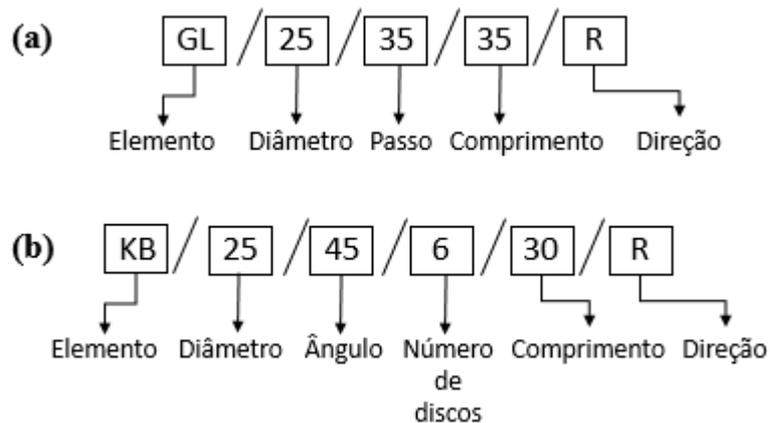


Figura C.2 - Denominação dos elementos de rosca: (a) Condução e (b) Malaxagem

APÊNDICE D

Tabela D.1 - Perfis de rosca completos utilizados nas extrusões

Tamanho na rosca (mm)	Tipo de elemento	Perfil de rosca 1	Perfil de rosca 2	Perfil de rosca 3
15 a 215	EC	4x GL25/25/50R	4x GL25/25/50R	4x GL25/25/50R
215 a 320	EC	3x GL25/35/35R	3x GL25/35/35R	3x GL25/35/35R
320 a 350	EC	1x GL25/15/30R	1x GL25/15/30R	1x GL25/15/30R
350 a 410	EM	4x KB25/45/3/15R	2x KB25/45/6/30R	2x KB25/90/6/30R
410 a 440	EC	2x GL25/15/15L	2x GL25/15/15L	2x GL25/15/15L
440 a 790	EC	10x GL25/35/35R	10x GL25/15/15L	10x GL25/15/15L
790 a 940	EC	5x ZME25/15/30R	5x ZME25/15/30R	5x ZME25/15/30R
940 a 1065	EC	5x GL25/25/25R	5x GL25/25/25R	5x GL25/25/25R
1065 a 1185	EM	4x KB25/30/6/30R	4x KB25/30/6/30R	4x KB25/30/6/30R
1185 a 1200	EM	1x KB25/45/3/15R	1x KB25/45/3/15R	1x KB25/45/3/15R

A Fig. D.1 apresenta a explicação das denominações dos elementos presentes na Tabela D.1.

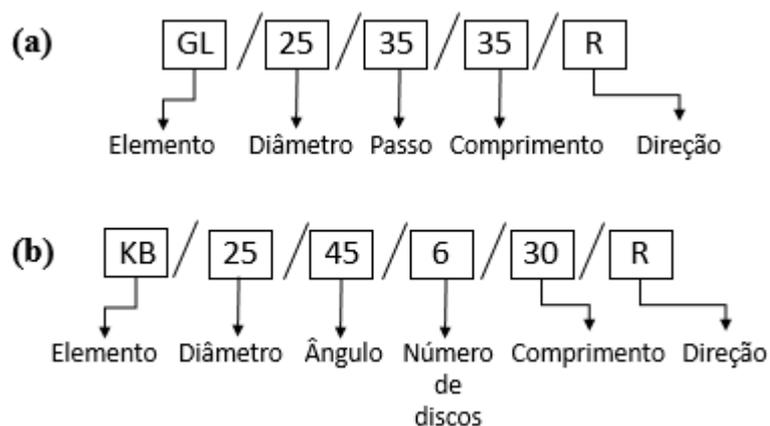


Figura D.1 - Denominação dos elementos de rosca: (a) Condução e (b) Malaxagem