

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

**CARACTERIZAÇÃO REO-ÓPTICA DA INTERAÇÃO ENTRE  
DESENOVELAMENTO E DESENROSCO DE CADEIAS POLIMÉRICAS EM  
FLUXO CISALHANTE**

Murilo Tambolim

São Carlos-SP  
2024



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

**CARACTERIZAÇÃO REO-ÓPTICA DA INTERAÇÃO ENTRE  
DESENOVELAMENTO E DESENROSCO DE CADEIAS POLIMÉRICAS EM  
FLUXO CISALHANTE**

Murilo Tambolim

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

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.

São Carlos-SP  
2024



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai Francisco Eli Tambolim, à minha mãe Maria Isabel Lopes Tambolim e à minha irmã Helen Tambolim, por sempre terem me incentivado a seguir o caminho dos estudos e de dedicação.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2017)





**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 Dissertação de Mestrado do candidato Murilo Tambolim, realizada em 04/07/2024.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro (UEPG)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Aos professores Canevarolo e Leonardo, por todo suporte, conhecimento, paciência e amizade.

À Laura, por ter sido minha forte e fundamental base emocional para ter chegado até o final.

Aos meus sogros Rose e Juca, pela receptividade em todas as idas a São Carlos.

À minha família e meus amigos, por entenderem as diversas recusas de convites de encontros para me dedicar a este trabalho.

Aos colegas de pós-graduação Felipe e Rayana, por me ajudarem principalmente no início dos experimentos.

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

Aos técnicos de Polímeros do DEMa, Osvaldo, Osvaldo Jr, Fernando e Lourival, pelos suportes no laboratório.

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

Às empresas Amcor e BASF e aos meus gestores nestas empresas, que permitiram conciliar as atividades do mestrado ao trabalho.

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



## RESUMO

Estudos reo-ópticos permitem o monitoramento do fluxo de polímeros por meio de medições das propriedades ópticas. Para fluidos poliméricos puros, a birrefringência de fluxo pode ser usada para quantificar o nível de orientação das cadeias através da aplicação de taxas de deformação de cisalhamento. Neste trabalho, experimentos de birrefringência de fluxo foram realizados com poliestireno puro homopolímero atático sob diferentes taxas de cisalhamento, ciclos de cisalhamento e temperaturas, em um microscópio óptico de luz polarizada acoplado a um acessório de cisalhamento controlado e a um detector óptico de luz transmitida. Foram analisados o nível de orientação das cadeias e sua correlação com a dinâmica de desenovelamento, desenroscos e reenovelamento. O aumento esperado do nível de orientação em função do aumento da taxa de cisalhamento, causado pelo desenovelamento das cadeias, foi confirmado. O nível de orientação da cadeia diminuiu com o tempo de cisalhamento, associado ao desenroscos da cadeia e ao seu subsequente reenovelamento. O desenroscos ocorre de forma irreversível, enquanto o desenovelamento e o reenovelamento são processos reversíveis. Baseado nestas observações, um modelo é proposto para representar esta dinâmica molecular.

**Palavras-chave:** desenroscos; orientação de cadeia polimérica; birrefringência de fluxo; medida reo-óptica; poliestireno.



## ABSTRACT

### RHEO-OPTICAL CHARACTERIZATION OF THE INTERPLAY OF POLYMER CHAIN UNCOIL AND DISENTANGLEMENT IN SHEAR FLOW

Rheo-optical studies involve monitoring the flow of polymers by measuring their optical properties. In the case of pure polymeric fluids, flow birefringence can be used to quantify the molecular chain orientation. This study conducted flow birefringence experiments using atactic homopolymer pure polystyrene under various shear rates, shear cycles, and temperatures. These experiments were conducted using a polarized light optical microscope coupled with a controlled shear system and a transmitted light optical detector. The research focused on analyzing the degree of chain orientation and its correlation with the dynamics of chain uncoil, disentanglement and recoil. The expected increase in the orientation level as a function of the increase in the shear rate due to the chain uncoiling was confirmed. Over time, the degree of chain orientation decreased, primarily associated with chain disentanglement followed by recoiling. Notably, disentanglement was observed to be irreversible, whereas uncoiling and recoiling were reversible processes. Based on these observations, a model was proposed to depict these molecular dynamics.

**Keywords:** disentanglement; polymer chain orientation; flow birefringence; rheo-optical measurement; polystyrene.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Reologia de polímeros .....	3
2.2 Dinâmica molecular dos polímeros .....	4
2.3 Relaxação de tensões .....	15
2.4 Interação da luz com a matéria.....	17
2.5 Refração da luz.....	18
2.6 Birrefringência.....	19
2.7 Quantificação da birrefringência de fluxo.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1 Materiais .....	31
3.2 Caracterização reo-óptica.....	31
3.3 Preparação da amostra .....	38
3.4 Calibração do detector óptico .....	41
3.5 Aumento do nível de orientação das cadeias durante a varredura de taxa de cisalhamento .....	42
3.6 Nível de orientação das cadeias durante o tratamento de desenroscos por cisalhamento .....	43
3.7 Nível de orientação das cadeias durante execuções sequenciais de tratamento de desenroscos por cisalhamento.....	44
3.8 Nível de orientação da cadeia molecular após execução de tratamento de desenroscos por cisalhamento sequencial .....	46

3.9	Nível de orientação da cadeia molecular em função da temperatura de cisalhamento .....	47
4	RESULTADOS.....	49
4.1	Calibração do detector óptico .....	49
4.2	Aumento no nível de orientação das cadeias durante a varredura de taxa de cisalhamento .....	50
4.3	Redução no nível de orientação das cadeias durante o tratamento de desenroscos por cisalhamento.....	52
4.4	Redução no nível de orientação das cadeias durante execuções sequenciais de tratamentos de desenroscos por cisalhamento .....	54
4.5	Redução no nível de orientação das cadeias após execução sequencial do tratamento de desenroscos por cisalhamento.....	56
4.6	Nível de orientação das cadeias em função da temperatura de cisalhamento .....	60
5	DISCUSSÃO.....	65
6	CONCLUSÕES.....	67
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	69
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Principais propriedades da ficha técnica do poliestireno contratipo GPPS N 2560 fornecido pela Innova (adaptada de [67]). .....	31
Tabela 3.2 - Programa de preparação de amostra para evitar a formação de bolhas, homogeneizar o fluxo polimérico e ajustar a distância entre os discos de quartzo do acessório CCS450.....	39
Tabela 3.3 - Exemplo de perfil de taxa de cisalhamento aplicado nos ensaios. ....	40
Tabela 3.4 - Perfil de taxa de cisalhamento aplicado no ensaio de orientação em função da taxa de cisalhamento aplicada. ....	43
Tabela 3.5 - Perfil de taxa de cisalhamento aplicado no ensaio de orientação antes e durante o tratamento de desenroscos. ....	44
Tabela 3.6 - Ciclo de varredura de taxa de cisalhamento com tratamento de desenroscos.....	45
Tabela 3.7 - Sequência de ensaio de ciclos de desenroscos.....	46



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Modelo de cadeias poliméricas de esferas e molas de Rouse-Bueche. Adaptado de [8].	5
Figura 2.2 - Representação de enrosco entre dois segmentos de cadeias diferentes. Elaborada pelo autor.	6
Figura 2.3 - Efeito da massa molar na viscosidade obtida a taxa de cisalhamento zero $\eta_0$ para vários polímeros. Adaptado de [18].	8
Figura 2.4 - Módulo de armazenamento em função da frequência para poliestirenos monodispersos de massa molar 47.000 g/mol (L34) a 580.000 g/mol (L18). Adaptado de [19].	9
Figura 2.5 - Modelo de reptação proposto por de Gennes representado por uma cadeia P aprisionada dentro de uma rede tridimensional de obstáculos O. Adaptado de [21].	10
Figura 2.6 - Movimento de reptação de defeitos com determinado comprimento acumulado proposto por de Gennes. Adaptado de [21].	10
Figura 2.7 - Ilustração dos movimentos de uma cadeia polimérica inserida em um tubo proposto pela teoria de reptação desenvolvida por de Gennes. [21].	11
Figura 2.8 - Três mecanismos de relaxação de cadeias poliméricas no regime viscoelástico linear. a) Reptação; b) Flutuações do caminho primitivo; e c) Liberação de restrições. Adaptado de [20].	13
Figura 2.9 - Modelo de tubo para três tempos de relaxação. (a) através do diâmetro do tubo, (b) ao longo do tubo e (c) dentro e fora do tubo. [36].	16
Figura 2.10 - Fenômeno da birrefringência em materiais anisotrópicos. [42].	19
Figura 2.11 - a) Transmissão de luz através de dois polarizadores em sequência com diferentes direções de polarização. b) Decomposição do vetor campo elétrico da luz polarizada ao atravessar um segundo polarizador (adaptada de [38]).	23
Figura 2.12 - Posicionamento dos filtros polarizador e analisador e da amostra durante o experimento de birrefringência (adaptada de [48]).	24
Figura 2.13 - Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy (adaptada de [42]).	26

Figura 2.14 - Birrefringência a partir da anisotropia de cadeias poliméricas em fluxo. Adaptada de [3] .....	27
Figura 3.1 - Imagem do microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) acoplado ao acessório Cambridge Shearing System CSS450 da Linkam Scientific Instruments e ao sistema de detecção óptica. Elaborada pelo autor. ....	32
Figura 3.2 - Detalhe do MOLP com o detector óptico e analisador. Elaborada pelo autor. ....	32
Figura 3.3 - a) Ilustração do conjunto de aquecimento, rotação e observação do acessório CSS450 da Linkam e b) foto dos discos superiores com a janela de observação. Elaborada pelo autor.....	34
Figura 3.4 - Dispositivo para medida da intensidade de luz transmitida pela amostra sob polarização cruzada. (a) Visão lateral e inferior do dispositivo, mostrando a localização da fresta, atrás da qual está a LDR. (b) Visão superior de dentro da espuma em direção à janela inferior, mostrando a posição da LDR em frente da janela. Elaborada pelo autor. ....	35
Figura 3.5 - Componentes do conjunto MOLP, acessório CSS450 da Linkam, computador e sistema de aquisição de dados em LabVIEW. ....	36
Figura 3.6 - Tela principal do programa desenvolvido pelo grupo de trabalho em LabVIEW para acompanhamento de parâmetros importantes durante os ensaios. Elaborada pelo autor.....	37
Figura 3.7 - Compensador de Berek. Adaptado de [70]. ....	41
Figura 3.8 - Demonstração ilustrativa do desvio de $IN$ em baixos valores.....	48
Figura 4.1 - Curva de calibração de $IN$ em função da $OPD$ calculada, utilizando um compensador de Berek. ....	49
Figura 4.2 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada $IN$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para o PS a 180 °C.....	50
Figura 4.3 - Diferença de caminho óptico $OPD$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para o PS a 180 °C. ....	51
Figura 4.4 - Birrefringência de fluxo $\Delta n$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para o PS a 180 °C. Note que $\Delta n$ atinge $-23,3 \times 10^{-4}$ em $\gamma$ de 180 $s^{-1}$ .....	51

Figura 4.5 - Perfil da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada $IN$ em função do tempo durante o tratamento de desenroscado do PS a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $180\text{ s} - 1$ . O gráfico em miniatura corresponde à Figura 4.2.....	53
Figura 4.6 - Perfis de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada $IN$ em função do tempo para três execuções de tratamento de desenroscado do PS por cisalhamento a $180\text{ s} - 1$ por $60\text{ min}$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Etapa de tratamento de desenroscado por cisalhamento indicada no gráfico, com uma rampa de aumento rápido de taxa de cisalhamento antes desta indicação, e uma rampa de redução de taxa de cisalhamento após esta indicação. ....	54
Figura 4.7 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada $IN$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para tratamentos de desenroscado por cisalhamento sequenciais do PS a $180\text{ s} - 1$ por $2\text{ min}$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	56
Figura 4.8 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada $IN$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para tratamentos de desenroscado do PS por cisalhamento sequenciais de $5\text{ min}$ a $180\text{ s} - 1$ .....	57
Figura 4.9 - Birrefringência de fluxo $\Delta n$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para tratamentos de desenroscado do PS por cisalhamento sequenciais de $2\text{ min}$ a $180\text{ s} - 1$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	58
Figura 4.10 - Birrefringência de fluxo $\Delta n$ em função da taxa de cisalhamento $\gamma$ para tratamentos de desenroscado do PS por cisalhamento sequenciais de $5\text{ min}$ a $180\text{ s} - 1$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	59
Figura 4.11 - Birrefringência de fluxo $\Delta n$ a uma taxa de cisalhamento $\gamma$ de $180\text{ s} - 1$ para tratamentos de desenroscado por cisalhamento sequencias de $2$ e $5\text{ min}$ em função do tempo acumulado de aplicação de desenroscado.....	59
Figura 4.12 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada $IN$ em função da taxa de cisalhamento aplicada $\gamma$ para o PS em diferentes temperaturas sem tratamento de desenroscado por cisalhamento prévio. ....	60
Figura 4.13 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada $IN$ em função da taxa de cisalhamento aplicada $\gamma$ para o PS em diferentes temperaturas após tratamento de desenroscado por cisalhamento de $60\text{ min}$ a $180\text{ s} - 1$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	61

Figura 4.14 - Birrefringência de fluxo $\Delta n$ em função da taxa de cisalhamento aplicada $\gamma$ para o PS em diferentes temperaturas sem tratamento de desenroscos por cisalhamento prévio. ....	62
Figura 4.15 - Birrefringência de fluxo $\Delta n$ em função da taxa de cisalhamento aplicada $\gamma$ para o PS em diferentes temperaturas após tratamento de desenroscos por cisalhamento de 60 min a 180s – 1 e 180 °C. ....	62
Figura 4.16 - Extrapolação da birrefringência de fluxo $\Delta n$ a zero para obtenção do tempo de relaxação médio $\lambda_r$ em diferentes temperaturas sem tratamento de desenroscos por cisalhamento.....	63
Figura 4.17 - Extrapolação da birrefringência de fluxo $\Delta n$ a zero para obtenção do tempo de relaxação médio $\lambda_r$ em diferentes temperaturas após tratamento de desenroscos por cisalhamento de 60 min a 180s – 1 e 180 °C.....	64
Figura 4.18 - Tempo de relaxação médio $\lambda_r$ em função do recíproco da temperatura para amostras de PS sem e após tratamento de desenroscos por cisalhamento de 60 min a 180s – 1 e 180 °C. ....	64
Figura 5.1 - Dinâmica de desenovelamento, desenroscos, reenovelamento e consequente redução no nível de orientação da cadeia polimérica durante o fluxo sob cisalhamento. ....	65

## SÍMBOLOS E ABREVIações

- $b$  - comprimento armazenado no modelo de reptação de de Gennes
- $c$  - velocidade da luz no vácuo
- $C$  - constante de tensão óptica
- $d$  - espessura da amostra
- $D$  - coeficiente de autodifusão de de Gennes
- $E$  - valor escalar do vetor de campo elétrico
- $\vec{E}$  - vetor de campo elétrico
- $i$  - unidade imaginária de números imaginários
- $I$  - intensidade de luz
- $I_0$  - intensidade de luz incidente
- $I_A$  - intensidade de luz absorvida
- $I_N$  - intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados
- $I_R$  - intensidade de luz refletida
- $I_T$  - intensidade de luz transmitida
- $J_n$  - corrente de defeito do modelo de reptação de de Gennes
- $k$  - constante de Boltzmann
- LDR** - Fotocélula *Light Dependent Resistor*
- $M$  - massa molar
- $M_C$  - massa molar crítica para o surgimento de enroscos
- $M_e$  - massa molar do segmento envolvido no movimento no diâmetro do tubo, e a massa molar entre enroscos
- $M_n$  - massa molar numérica média
- $M_W$  - massa molar ponderal média
- MOLP** - microscópio óptico de luz polarizada
- $r$  - raio
- $\vec{r}_n$  - posição do vetor do mero  $n$  na teoria de reptação de de Gennes
- $n$  - índice de refração da luz
- $n_e$  - índice de refração do raio extraordinário
- $n_m$  - índice de refração médio do coeficiente de tensão óptica
- $n_o$  - índice de refração do raio ordinário

$n^*$  - índice de refração complexo

$n'$  - índice de refração de propagação no índice de refração complexo

$n''$  - índice de refração de atenuação no índice de refração complexo

**OPD** - diferença de caminho óptico

**PET** - poli(tereftalato de etileno)

**PMMA** - poli(metacrilato de metila)

**PP** - polipropileno

**PS** - poliestireno

$t$  - tempo de observação ou de duração do experimento

$T$  - temperatura

$T_d$  - tempo de relaxação para equilíbrio de defeitos

$T_e$  - tempo de relaxação no diâmetro do tubo

$T_r$  - tempo de renovação para a conformação da cadeia

$T_R$  - tempo de relaxação de Rouse

$T_{rG}$  - é o tempo de reptação, similar ao de Gennes.

$v$  - velocidade da luz no meio de propagação

$\alpha_1 - \alpha_2$  - diferença de polarizabilidade das ligações

$\dot{\gamma}$  - taxa de cisalhamento

$\delta'$  - retardação da luz no índice de refração complexo

$\delta''$  - extinção da luz no índice de refração complexo

$\Delta n$  - birrefringência

$\Delta n^0$  - birrefringência intrínseca

$\Delta \sigma$  - diferença de tensão normal aplicada

$\epsilon_r$  - constante dielétrica relativa do material

$\eta$  - viscosidade

$\eta_0$  - viscosidade estacionária

$\theta$  - ângulo entre a direção do vetor de campo elétrico da luz incidente e a direção de polarização do polarizador

$\lambda$  - comprimento de onda da luz

$\lambda_R$  - tempo de relaxação médio

$\mu_r$  - permeabilidade magnética relativa do material

## 1 INTRODUÇÃO

A reologia de fluidos poliméricos estuda as deformações e escoamentos da matéria. Um conceito relevante em reologia é a dinâmica de enovelamento/desenovelamento e enrosco/desenrosco das cadeias poliméricas durante o processo de orientação sob fluxo, pois está relacionada às respostas esperadas do material ao ser submetido a tensões ou deformações. Diversos estudos avaliam os efeitos do desenrosco das cadeias na viscosidade principalmente visando obter melhor processabilidade de polímeros de alta massa molar. A utilização de técnicas reo-ópticas permite complementar a compreensão desses conceitos.

As técnicas reo-ópticas combinam a reologia dos polímeros com suas propriedades ópticas. Enquanto as análises reológicas se baseiam na correlação entre tensão e deformação, as análises reo-ópticas se fundamentam nas respostas das propriedades ópticas do material, como a birrefringência de fluxo. Para fluidos poliméricos puros, a birrefringência de fluxo pode fornecer informações importantes sobre os níveis de orientação das cadeias mediante a aplicação de taxas de deformação. Quando o efeito das taxas de deformação supera o efeito de relaxação das moléculas, os novelos poliméricos se orientam. Conhecendo o coeficiente de tensão óptica e a tensão aplicada no polímero para que ele possa fluir, é possível estimar o nível de orientação das cadeias através da birrefringência de fluxo, visto que o aumento da birrefringência está relacionado ao aumento da orientação devido à anisotropia das unidades repetitivas dos polímeros. O nível de orientação das cadeias depende da taxa de cisalhamento imposta e dos tempos de relaxação do polímero nas condições utilizadas.

Dados de birrefringência de fluxo têm sido utilizados como uma medida indireta para estimar o grau de orientação molecular de polímeros em estado amolecido ou fundido sob fluxo. Este estudo propõe ampliar o uso da birrefringência de fluxo para investigar a dinâmica de orientação e relaxação de cadeias poliméricas sob fluxo de cisalhamento. O objetivo foi correlacionar a birrefringência de fluxo com o nível de orientação das cadeias e, a partir dessas correlações, desenvolver um modelo para a dinâmica molecular de

desenovelamento, desenroscos e reenovelamento de cadeias poliméricas sob fluxo de cisalhamento. Os experimentos foram realizados em um sistema de cisalhamento de placas paralelas com controle de temperatura, taxa e tempo sob cisalhamento, acoplado a um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) e a um detector óptico desenvolvido para quantificação da intensidade de luz transmitida através do polímero amolecido. Foram realizadas medidas de birrefringência de fluxo em uma amostra de poliestireno homopolímero atático.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Reologia de polímeros

A Reologia estuda as deformações e escoamentos da matéria em estado sólido, líquido ou gasoso. Os estudos são principalmente direcionados para o entendimento das respostas de uma matéria quando submetida a tensões e/ou deformações. [1]

Há dois tipos principais de comportamentos dos materiais de acordo com as suas propriedades: elásticos e viscosos. Os materiais elásticos armazenam majoritariamente a energia fornecida através de trabalho aplicado, representados pela Lei de Hooke. Os materiais viscosos dissipam toda esta energia fornecida. O comportamento de líquidos puramente viscosos, ou fluidos newtonianos, pode ser representado pela Lei de Newton-Stokes. Entretanto, nem todos os materiais sob diversas condições apresentam comportamentos que podem ser representados pelas definições acima. A Reologia estuda os comportamentos elásticos, viscosos e os comportamentos não-Newtonianos e não-Hookeanos. Os materiais viscoelásticos possuem propriedades intermediárias, ou seja, armazenam e dissipam a energia. Os polímeros, por serem materiais de elevada massa molar, apresentam comportamento viscoelástico. [1], [2]

O comportamento mais comum em polímeros fundidos ou amolecidos é o pseudoplástico. Este comportamento está relacionado ao desenovelamento e orientação das moléculas gerados pela taxa de cisalhamento aplicada. Em baixas taxas de cisalhamento, não há gradiente de velocidades suficiente para desenovelar as moléculas e, portanto, a viscosidade se mantém mais elevada. Com o aumento da taxa de cisalhamento, o desenovelamento aumenta, os enrolamentos reduzem e, como consequência, a viscosidade reduz. Em taxas de cisalhamento ainda mais elevadas, as cadeias estão em maior parte orientadas na direção do fluxo, podendo resultar em estabilidade da viscosidade. [1], [3]

Há outros modelos que consideram também a elasticidade do fluido. Um dos principais é o Modelo de Maxwell, modelo viscoelástico linear que considera que o material apresenta características de uma mola e um amortecedor ligados em série. O Modelo de Maxwell é um caso particular e mais simples do modelo

de viscoelasticidade linear geral. Os modelos viscoelásticos lineares são aplicáveis a níveis pequenos de deformações, ainda assim, são importantes para obter informações da estrutura molecular do polímero. [1]

## 2.2 Dinâmica molecular dos polímeros

Moléculas pequenas se movem principalmente através da translação. Por exemplo, uma molécula pequena de gás se move no espaço até encontrar uma outra molécula ou um outro obstáculo como uma parede. Uma molécula pequena no estado líquido também se move primordialmente por translação, porém por distâncias mais curtas, da de dimensões moleculares. [4]

No estado fundido ou amolecido e sem fluxo, os polímeros estão no estado amorfo e adquirem a conformação enovelada, pois esta conformação possui menor energia em comparação às conformações mais estiradas da molécula. A entropia é diretamente proporcional ao número de conformações que a molécula pode assumir, de modo que quanto maior for o número de conformações, maior será a entropia. [4]

Como consequência do elevado comprimento das moléculas e da conformação enovelada, as macromoléculas formam nós, também conhecidos como laços ou enroscos, entre si. O processo de enovelamento e formação de enroscos é dinâmico, ou seja, estão continuamente se formando e se desfazendo, devido ao contínuo movimento das moléculas.

As dinâmicas de movimentos de cadeias poliméricas podem ocorrer de duas maneiras: as cadeias podem alterar sua conformação geral, como na relaxação após a deformação, ou podem se mover em relação às suas vizinhas. Esse tipo de difusão é um caso particular do movimento browniano aleatório de partículas em um fluido, resultado de colisões entre moléculas e partículas, induzidas por processos térmicos aleatórios. Devido ao emaranhamento das cadeias no estado fundido ou amolecido, as cadeias vizinhas bloqueiam a difusão, tornando quase impossível o movimento lateral por mera translação simples. Esse tipo de difusão requer muitos movimentos cooperativos. [4]

As primeiras teorias sobre os movimentos de cadeias poliméricas foram desenvolvidas por Rouse [5], Bueche [6], Zimm [7] e Peticolas [8] nas décadas

de 1950 e 1960. A teoria de Rouse-Bueche descreve as cadeias poliméricas como uma sucessão de submoléculas iguais, representadas por uma sequência de esferas conectadas por molas, como ilustrado na Figura 2.1. Os segmentos das cadeias poliméricas se movem através do meio viscoso formados por outras cadeias e segmentos poliméricos. Esse meio viscoso exerce uma força de arrasto sobre o sistema, amortecendo seus movimentos. Na teoria de Rouse-Bueche, assume-se que essa força de arrasto é proporcional à velocidade das esferas que representam os segmentos de cadeia. Essa teoria foi desenvolvida para descrever a relaxação das cadeias poliméricas deformadas, proporcionando avanços significativos na compreensão de fenômenos como a fluência e a relaxação de tensões em polímeros. É particularmente útil para soluções poliméricas com concentrações menores que 1%, onde a concordância com os resultados experimentais é melhor. No entanto, sua aplicação em polímeros no estado fundido ou amolecido é limitada. Mesmo assim, a teoria de Rouse-Bueche é considerada uma precursora da teoria de reptação desenvolvida por de Gennes.[4]

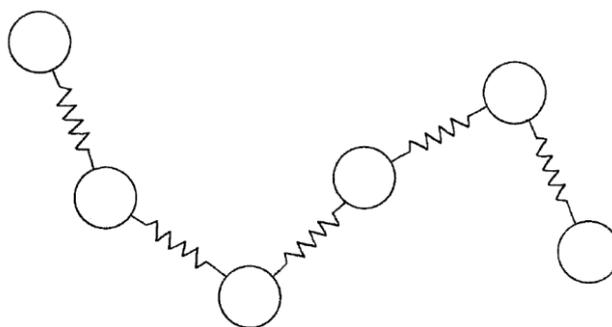


Figura 2.1 - Modelo de cadeias poliméricas de esferas e molas de Rouse-Bueche. Adaptado de [8].

Compreender os enrosocos e emaranhamentos é crucial para entender a dinâmica molecular dos polímeros. Os enrosocos ocorrem quando cadeias poliméricas se entrelaçam umas nas outras, como na Figura 2.2. Os emaranhamentos, por sua vez, referem-se à rede tridimensional de enrosocos que se formam entre diferentes cadeias poliméricas. Os enrosocos e emaranhamentos afetam de forma significativa os movimentos de longo alcance

das moléculas poliméricas. As propriedades que dependem desses movimentos de longo alcance variam em função da massa molar média e da distribuição de massa molar. Os efeitos são mais significativos em soluções de alta concentração ou polímero puro, no estado fundido ou amolecido, particularmente em polímeros de elevada massa molar. [9]

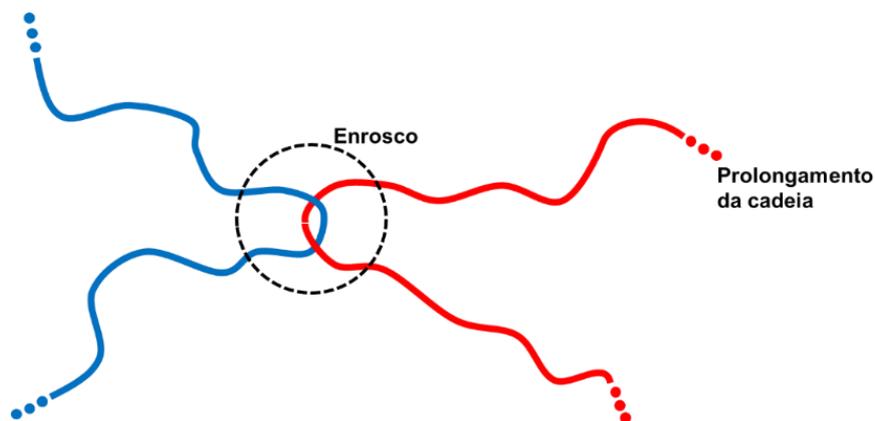


Figura 2.2 - Representação de enrosco entre dois segmentos de cadeias diferentes. Elaborada pelo autor.

A massa molar média e polidispersão influenciam a concentração de enrosco entre as cadeias. Maiores valores de massa molar aumentam a concentração, enquanto maiores valores de polidispersão reduzem a concentração de enrosco. [1] [10]

O conceito de enrosco de cadeia surgiu na década de 1930 para explicar as propriedades mecânicas de polímeros amorfos acima da temperatura de transição vítrea. Em 1932, Busse [11] observou que borrachas não vulcanizadas, quando submetidas a deformações grandes por um curto tempo e depois liberadas, recuperavam quase completamente o seu formato original. No entanto, quando mantidas deformadas por um longo tempo e depois liberadas, elas fluíam e recuperavam somente uma pequena parcela da deformação. Busse atribuiu essa propriedade a interações fortes causadas pela interligação física das moléculas, que podem deslizar para novas posições de equilíbrio se for dado tempo suficiente.

Em 1940, Treloar [12] atribuiu o emaranhamento devido às moléculas poliméricas serem longas e flexíveis e ao arranjo aleatório e interpenetrante. Uma forte resistência à deformação pode ocorrer por um determinado tempo devido ao entrelaçamento das moléculas. No entanto, esses enlaces podem eventualmente escorregar, se desfazer e, eventualmente, serem formados novamente devido a movimentos aleatórios térmicos. Em 1944, Flory [13] explicou que finais de cadeia, os enlaces e principalmente a presença de enrosocos são responsáveis pelas diferenças nos resultados experimentais de módulo de borrachas vulcanizadas em relação aos cálculos de densidade de ligação cruzada.

Buchdahl [14], em 1948, sugeriu que a dependência da viscosidade sobre a taxa de cisalhamento de um poliestireno é causada pela redução de enrosocos durante o fluxo. Ele sugeriu um processo de orientação no qual os segmentos da cadeia são capazes de se mover sem interferir significativamente no movimento dos segmentos das cadeias vizinhas.

Em 1949, Nielsen e Buchdahl [15] estimaram uma massa molar crítica  $M_c$  para a ocorrência de enrosocos para o poliestireno no estado amolecido, obtendo um valor de  $M_c$  entre 10.000 e 40.000 g/mol. Bueche em 1952 [16] e 1956 [17] determinou a dependência da viscosidade sobre a massa molar de polímeros de cadeias lineares, obtendo a relação  $\eta_0 \propto M^{3,5}$  para cadeias com alta densidade de enrosocos.

O gráfico de Berry e Fox [18], apresentado na Figura 2.3 ilustra o efeito da massa molar crítica para entrelaçamento  $M_c$  sobre a viscosidade em taxa de cisalhamento zero  $\eta_0$  para diversos polímeros monodispersos. Observa-se que  $\eta_0$  aumenta proporcionalmente à massa molar elevada à primeira potência para  $M < M_c$ , ou seja,  $\eta_0 \propto M^1$ . Para  $M > M_c$ ,  $\eta_0$  aumenta proporcionalmente à massa molar elevada à potência 3,4-3,5, ou seja,  $\eta_0 \propto M^{3,4-3,5}$ .

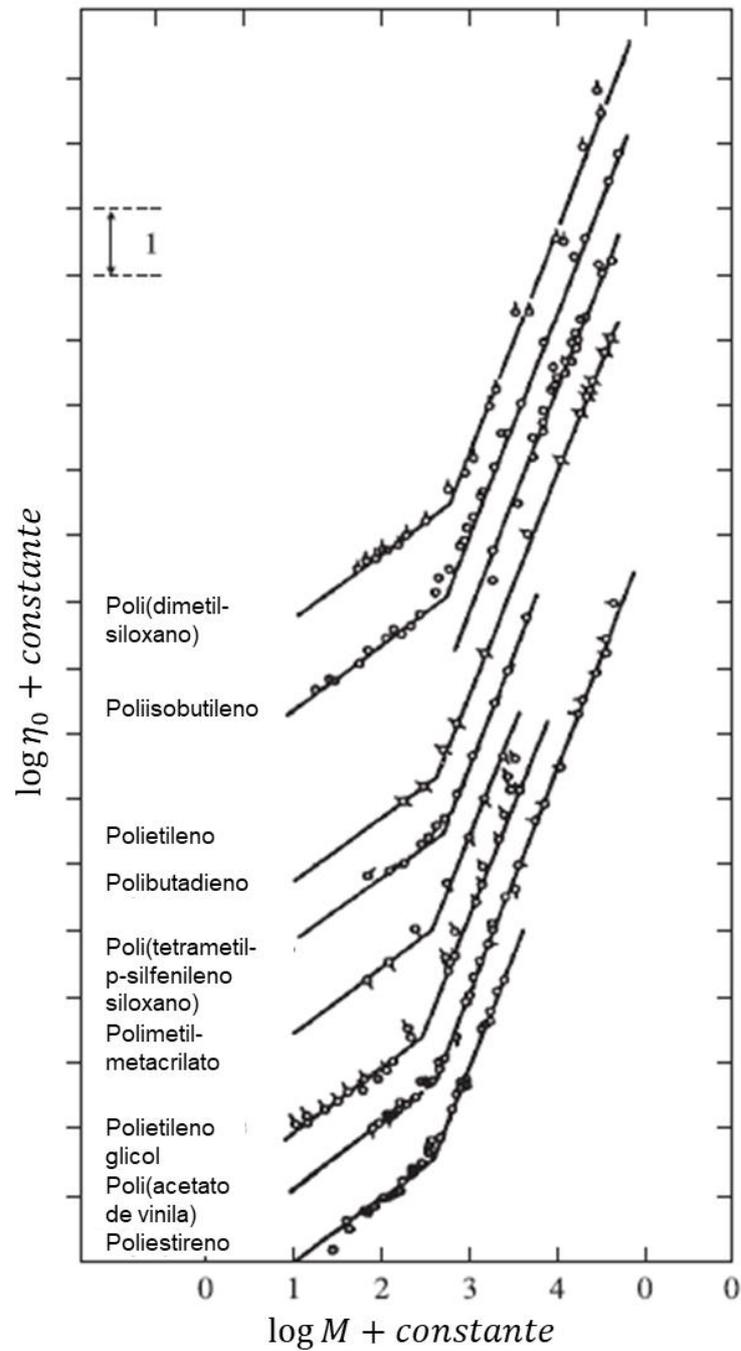


Figura 2.3 - Efeito da massa molar na viscosidade obtida a taxa de cisalhamento zero  $\eta_0$  para vários polímeros. Adaptado de [18].

Outro efeito de grande importância dos enrosocos na reologia é fazer com que o líquido polimérico se comporte como uma borracha quando ele é deformado mais rapidamente do que as moléculas escapam dos enrosocos. O módulo de armazenamento de fluidos monodispersos enrosocados (ou

emaranhados) apresentam um platô sobre uma faixa de frequências, que é denominado módulo de platô  $G_N^0$ , enquanto o módulo de relaxação  $G(t)$  apresenta o mesmo platô sobre certas faixas de tempo. Assim como o módulo de equilíbrio de uma borracha é proporcional à densidade de ligações cruzadas, o módulo de platô de polímeros enroscados é proporcional à densidade de enroscos, como demonstrado na Figura 2.4. Mesmo que a massa molar é elevada, maior que  $M_c$ , em altas frequências,  $G'$  tem comportamento predito pela teoria de Rouse. Em baixas frequências, a relaxação de Rouse é interrompida pela interferência dos enroscos. Com o aumento da massa molar, os enroscos atrasam a relaxação final para valores maiores. [19] [20]

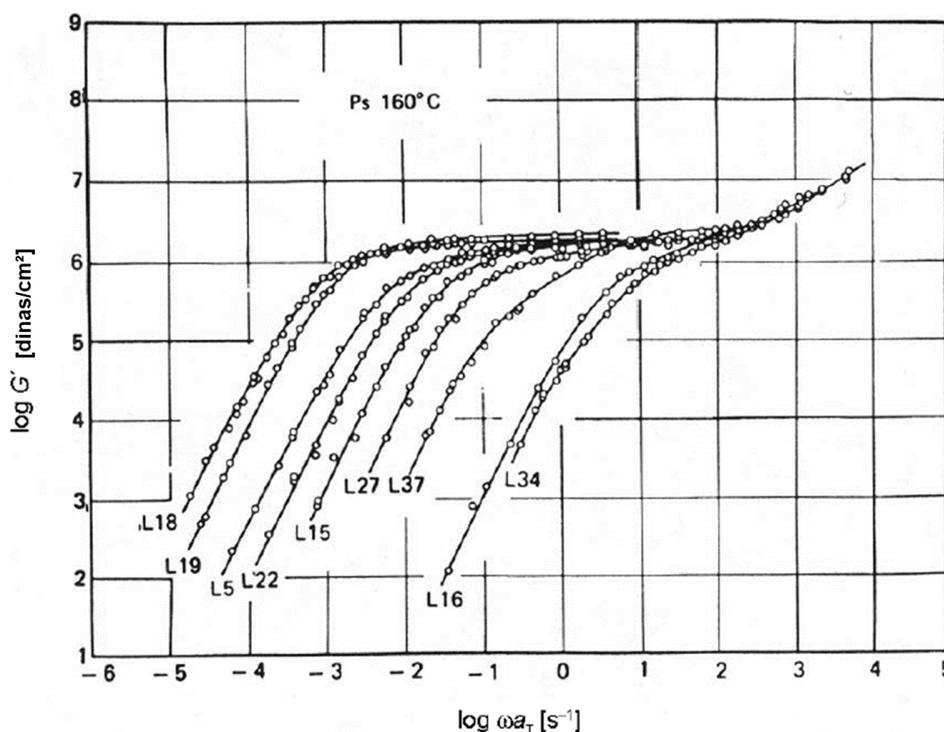


Figura 2.4 - Módulo de armazenamento em função da frequência para poliestirenos monodispersos de massa molar 47.000 g/mol (L34) a 580.000 g/mol (L18). Adaptado de [19]

A teoria de reptação desenvolvida por de Gennes [21] apresenta um modelo que consiste em uma única cadeia polimérica  $P$ , aprisionada dentro de uma rede tridimensional, como um gel polimérico, e pode ser reduzida a um conjunto de obstáculos fixos  $O_1, O_2, O_3, \dots, O_n$ , como ilustrado na Figura 2.5. A

cadeia  $P$  é impedida de ultrapassar os obstáculos, porém, pode se mover entre eles como uma serpente. Esse movimento semelhante ao de uma serpente é denominado reptação. Assume-se que a cadeia possui alguns defeitos com determinado comprimento acumulado  $b$ , conforme representado na Figura 2.6. Este comprimento acumulado move-se da direção do ponto A para o ponto C ao longo da cadeia. Quando o defeito atravessa o ponto B, ele se desloca em um comprimento  $b$ . Este defeito movimenta-se ao longo da cadeia, resultando no movimento da própria cadeia.

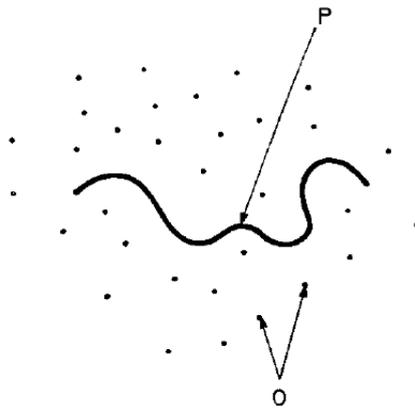


Figura 2.5 - Modelo de reptação proposto por de Gennes representado por uma cadeia  $P$  aprisionada dentro de uma rede tridimensional de obstáculos  $O$ . Adaptado de [21].

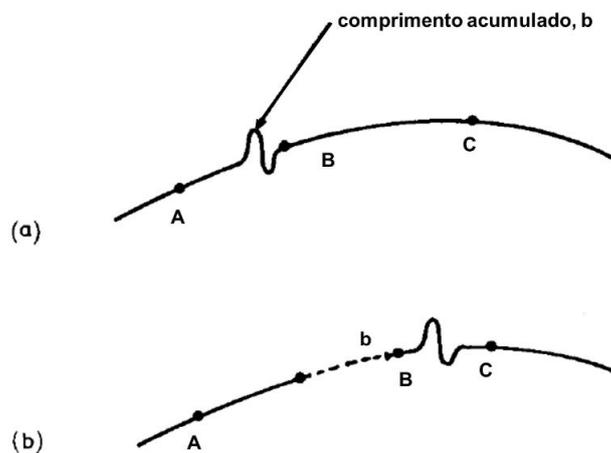


Figura 2.6 - Movimento de reptação de defeitos com determinado comprimento acumulado proposto por de Gennes. Adaptado de [21].

A Figura 2.7 ilustra este deslocamento através da representação da cadeia polimérica em um tubo formado pelas demais cadeias ao redor. A figura (a) representa a posição inicial. Em (b), a cadeia move-se para a direita por reptação. Em (c), a cadeia moveu-se para a esquerda, e a extremidade escolheu outro caminho ao sair do tubo,  $I_2J_2$ . Uma certa fração da cadeia  $I_1J_2$  permanece presa no tubo. [21]

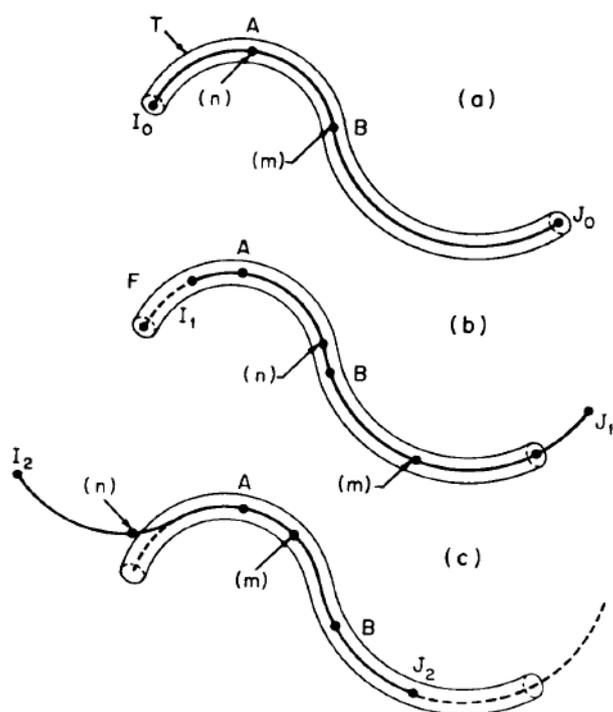


Figura 2.7 - Ilustração dos movimentos de uma cadeia polimérica inserida em um tubo proposto pela teoria de reptação desenvolvida por de Gennes. [21]

A velocidade do mero  $n$  da cadeia está relacionada à de defeito  $J_n$  pela seguinte equação:

$$\frac{d\vec{r}_n}{dt} = bJ_n \quad (2.1)$$

onde  $\vec{r}_n$  representa a posição do vetor do mero  $n$ . [21]

O movimento de reptação produz movimento para frente quando um defeito deixa a cadeia na extremidade. O final da cadeia pode assumir diversas

novas direções. Analogamente ao movimento de uma serpente que deve decidir em que direção sua cabeça irá percorrer pelos arbustos. De Gennes assume que essa escolha é aleatória. [21]

O coeficiente de autodifusão,  $D$ , de uma cadeia depende da massa molar  $M$  de acordo com a relação  $D \propto M^{-2}$ . Valores numéricos do coeficiente de difusão variam de  $10^{-12}$  a  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Tirrell [22] apresenta alguns exemplos de valores, como  $D \cong 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  para um poliestireno com  $M \cong 1 \times 10^5 \text{ g/mol}$  a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $D \cong 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  para um polietileno com  $M \cong 1 \times 10^4 \text{ g/mol}$  a  $176 \text{ }^\circ\text{C}$ . O tempo de reptação  $T_r$  depende da massa molar de acordo com relação  $T_r \propto M^3$ . Doi e Edwards [23], [24] estabeleceram relações entre a reptação das cadeias com propriedades mecânicas, módulo de cisalhamento do platô elástico  $G_N^0 \propto M^0$ , e viscosidade estacionária  $\eta_0 \propto M^3$ . [4]

Assumindo que a cadeia analisada fica restrita dentro de seu tubo, quando o polímero é deformado, isso implica que a deformação de todas as cadeias resulta na deformação do próprio tubo onde estão contidas. Esse conceito é fundamental na teoria de reptação, onde o movimento das cadeias está confinado dentro de um espaço determinado pelo entorno polimérico. Na Figura 2.8, considera-se o caso extremo de um tubo que foi completamente estirado pela deformação do fluxo, como mostrado em (a). Mesmo que a molécula possa realizar um pouco os movimentos de reptação dentro do tubo, ela é obrigada a seguir o caminho determinado pelo tubo. Quando este caminho é deformado, a cadeia polimérica fica sob tensão pois não está relaxada. Para aliviar esta tensão, cada cadeia deve reorganizar sua configuração e, para isso, deve escapar do seu tubo. Existem três processos básicos pelos quais uma cadeia pode escapar do seu tubo e relaxar. Esses processos são: (a) Reptação, em que uma cadeia se move para fora de seu tubo; (b) Flutuações do caminho primitivo, em que as extremidades das cadeias se afastam aleatoriamente das extremidades do tubo e, após a reexpansão, exploram novas regiões do espaço, criando novos segmentos de tubo; e (c) Liberação de restrições, em que a cadeia "C", que representa um obstáculo topológico para a cadeia A, se move, permitindo assim que uma parte da cadeia A relaxe.

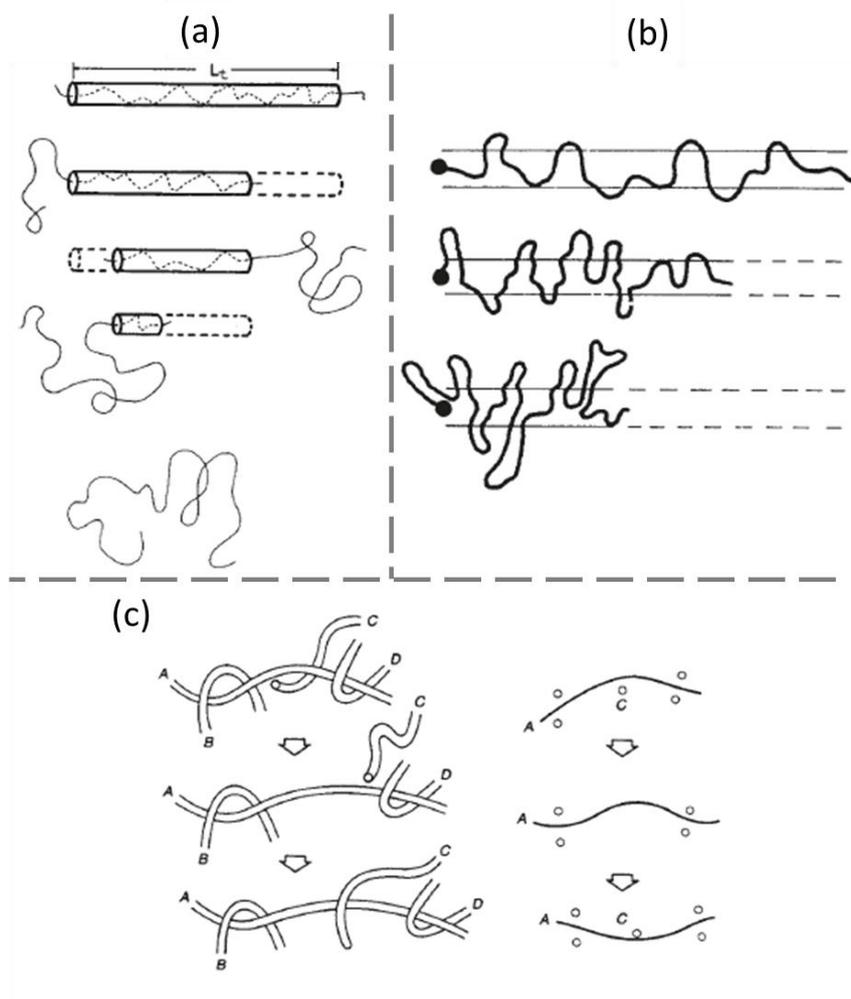


Figura 2.8 - Três mecanismos de relaxação de cadeias poliméricas no regime viscoelástico linear. a) Reptação; b) Flutuações do caminho primitivo; e c) Liberação de restrições. Adaptado de [20]

Alterar o nível de enrosco de polímeros pode otimizar a fluidez durante o processamento. Desenrosca polímeros de altas viscosidades devido ao elevado nível de entrelaçamento, como de polietilenos de ultra alta massa molar é de elevada significância. Alguns métodos podem ser empregados para a redução do nível de enrosco, como a liofilização (*freeze-drying*) de solução diluída de polímero, síntese de polímero desenroscado, e principalmente através de deformação do fluxo polimérico, que é mais aplicável industrialmente, utilizando o conceito do fenômeno de afinamento por cisalhamento (*shear thinning*), que é entendido como resultado da orientação das cadeias e do desenrosco. [25]

Há diversos estudos para o desenvolvimento de métodos para desenrosco de cadeias poliméricas. O desenrosco de cadeias no estado fundido ou amolecido foi primeiro proposto por Ibar [26] [27]. E este efeito geralmente é limitado ao curto tempo de ensaio, porém, é de interesse para o desenvolvimento de contratipos com tratamento de desenrosco prévio para ter uma viscosidade menor no momento do processamento. É conhecido que elevados níveis de desenrosco são possíveis de serem obtidos desta maneira ao se aplicar taxas de cisalhamento por um longo período, assim como é esperado que a velocidade de desenrosco diminua ao longo do tempo [26], [27] [28] [29]. [28]

Em um estudo mais recente, em 2018, Li [30] estudou o efeito do tempo de relaxação e da viscosidade estacionária na formação da morfologia cristalina de diferentes polietilenos. Propõe-se que o nível mais elevado de enrosco é responsável por preservar a orientação das cadeias no fluxo cisalhante.

Os estudos de Watanabe [31] e de Noirez [32] desafiam alguns conceitos da reptação de que a redução da viscosidade pelo aumento da taxa de deformação se deve à orientação significativa dos segmentos entre os emaranhados das cadeias poliméricas sob o fluxo de cisalhamento. Esses autores concluíram que as cadeias permaneceram em grande parte não deformadas sob condições de fluxo de cisalhamento em estado estacionário. O estudo de Wang et al [33] de 2017 demonstra experimentalmente que a etapa de retração da cadeia no modelo de tubo não ocorre, levando à conclusão de que nosso entendimento atual do fluxo e relaxação de polímeros emaranhados, baseado no modelo teórico de reptação, é limitado.

Também há o efeito de reenrosco, porém, este é um processo muito mais lento. Roy e Roland [34] estudaram o processo de reenrosco de poliisobutileno através da interrupção de fluxo. A cinética de reenrosco foi substancialmente mais lenta em mais de uma ordem de grandeza do que o esperado baseado no tempo de relaxação linear do polímero completamente emaranhado. Ibar [35] concluiu que o tempo de recuperação do PMMA desenroscado tratado pela chamada máquina de reforço de cisalhamento foi 17 milhões de vezes maior que o seu tempo de relaxação mais longo (5 ms) e argumentou que o estado amolecido não pode ser simplesmente descrito pelo seu tempo de reptação. Fu

[25] estudou o efeito do aumento da taxa de cisalhamento no nível de desenroscos em polietileno de alta densidade em um reômetro rotacional de placa paralela. Maiores taxa de cisalhamento resultaram em maiores níveis de desenroscos, e conseqüentemente em: viscosidade menor em até 93,7 %, maior massa molar entre os enroscos e maior tempo de reenroscos.

### 2.3 Relaxação de tensões

Ao se aplicar uma deformação e, conseqüentemente, tensão nas cadeias, a entropia do sistema diminui, devido à orientação e redução do número de conformações possíveis das moléculas. A relaxação da tensão ocorrerá a partir dos movimentos realizados pelas macromoléculas para retornarem ao estado de conformação enovelada de equilíbrio, que apresenta maior entropia. O tempo de relaxação médio ( $\lambda_r$ ) é o tempo médio necessário para que o polímero realize estes movimentos, retornando ao seu estado de equilíbrio conformacional após a remoção da tensão aplicada. Por exemplo, polímeros com tempos de relaxação curtos apresentam alívio rápido da tensão e, portanto, são menos propensos a deformações permanentes. Por outro lado, polímeros com tempos de relaxação longos têm um alívio mais lento da tensão, o que pode levar a deformações permanentes quando submetidos a carregamentos prolongados. Dessa forma, o tempo de relaxação médio é um parâmetro crucial para entender e prever o comportamento mecânico e sob fluxo dos polímeros sob diferentes condições de carregamento. [1], [3]

A relaxação de tensões está relacionada à intensidade e duração de nós temporários e depende das diversas maneiras com que as cadeias se movimentam para recuperar as conformações mais estáveis. Assim, a relaxação de tensões está diretamente ligada à estrutura molecular e às interações entre as cadeias. Cada tipo de movimento das cadeias possui um tempo de relaxação específico, refletindo os diferentes mecanismos através dos quais as cadeias retornam ao estado de equilíbrio. [1], [3]

Há dois tempos de relaxação característicos: (a)  $T_d$ , o maior dos tempos de relaxação para equilíbrio de defeitos, onde  $T_d \propto M^2$ ; e (b)  $T_r$ , o tempo de renovação para a conformação da cadeia, que é o tempo de formação de um

novo tubo isotrópico, onde  $T_r \propto M^3$ . Para o poliestireno homopolímero atático com  $M_w = 650.000 \text{ g/mol}$  a  $117 \text{ °C}$ ,  $3 \times 10^3 \text{ s} \leq T_d \leq 4 \times 10^4 \text{ s}$ , e  $6 \times 10^5 \text{ s} \leq T_r \leq 1 \times 10^7 \text{ s}$ . [4]

Wool [36] descreveu três tempos de relaxação: (a) através do diâmetro do tubo, (b) ao longo do tubo e (c) dentro e fora do tubo, representados esquematicamente no desenho da Figura 2.9. O tempo de relaxação é dado por  $T_e \sim M_e^2$ , que é constante para um determinado polímero e  $M_e$  é a massa molar do segmento envolvido no movimento no diâmetro do tubo, também é a massa molar entre enrosocos.  $T_R \sim M^2$  é o tempo de relaxação de Rouse para toda a cadeia, ou seja, o tempo necessário para que uma extremidade da cadeia responda à outra extremidade. Por exemplo, ao se esticar uma das pontas, é o tempo necessário para que a outra se retraia. E  $T_{rG} \sim M^3$  é o tempo de reptação, similar ao de de Gennes.

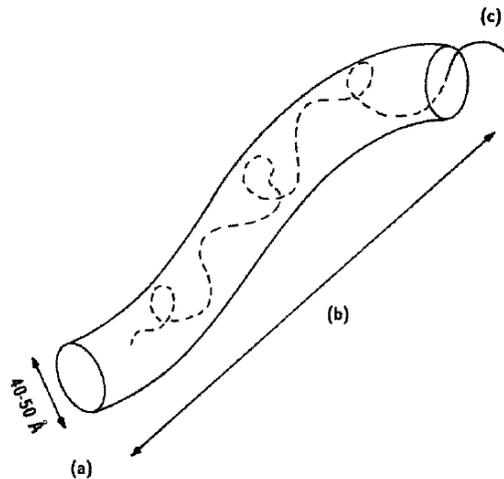


Figura 2.9 - Modelo de tubo para três tempos de relaxação. (a) através do diâmetro do tubo, (b) ao longo do tubo e (c) dentro e fora do tubo. [36]

Os principais fatores que influenciam no tempo de relaxação estão relacionados à mobilidade das cadeias poliméricas. Aumentos de temperatura reduzem o tempo de relaxação, pois aumentam a mobilidade das cadeias devido à maior amplitude de vibração dos átomos. Massas molares maiores resultam em tempos de relaxação maiores, pois aumenta densidade de interações, como emaranhamentos e enrosocos. Grupos laterais volumosos, ramificações ou

reticulações na estrutura molecular aumentam o tempo de relaxação, pois restringem a liberdade de movimento das cadeias. [3]

As propriedades reológicas de um material podem ser caracterizadas de maneira indireta, utilizando métodos como os ensaios reo-ópticos. Entre esses métodos, destaca-se a birrefringência de fluxo, que foi aplicada no presente estudo. Esses ensaios permitem investigar como o material se deforma e flui sob diferentes condições, fornecendo insights valiosos sobre sua estrutura e comportamento mecânico. Contudo, para interpretar corretamente os resultados obtidos por meio desses ensaios, é crucial ter um entendimento sólido dos conceitos fundamentais relacionados às propriedades ópticas dos materiais. Compreender esses conceitos é essencial para avaliar com precisão os potenciais e limitações dos métodos reo-ópticos, bem como para desenvolver novas técnicas e aprimorar as existentes. A seguir, discutiremos a interação da luz com a matéria, abordando os princípios básicos que sustentam as técnicas ópticas utilizadas na caracterização reo-óptica.

## 2.4 Interação da luz com a matéria

As propriedades ópticas dos materiais são respostas observadas quando este são expostos a radiações eletromagnéticas, especialmente à luz visível. As radiações eletromagnéticas possuem forma de ondas, compostas por campos elétrico e magnético perpendiculares entre si. Embora os comprimentos de onda das radiações eletromagnéticas variem de  $10^{-3}$  a  $10^5$  nm, a luz visível ocupa uma faixa muito mais estreita, variando de 400 a 700 nm. Cada comprimento de onda dentro dessa faixa está associado a uma cor diferente.

Quando a luz passa de um meio para outro, ela pode ser transmitida, absorvida ou refletida. A soma das intensidades da luz transmitida  $I_T$ , absorvida  $I_A$  e refletida  $I_R$  deve ser igual à intensidade da luz incidente  $I_0$ , tal qual expresso na equação (2.2).[37]

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.2)$$

Materiais capazes de transmitir a luz com baixa absorção e reflexão são denominados transparentes. Materiais translúcidos são aqueles através dos quais a luz é transmitida de modo difuso, ou seja, a luz é espalhada em seu interior. Já os materiais opacos não permitem a passagem da luz. [37]

Os fenômenos ópticos surgem das interações entre radiação eletromagnética e átomos, íons e/ou elétrons. Duas interações importantes são a polarização eletrônica e as transições de energia de elétrons. Na faixa de frequência da luz visível, os campos elétricos da luz incidente interagem com as nuvens eletrônicas dos átomos ao longo do seu caminho, induzindo a polarização eletrônica ou deslocando a nuvem de elétrons em relação ao núcleo atômico a cada mudança na direção do componente do campo elétrico. Como resultado, parte da energia é absorvida e outra parte tem sua velocidade reduzida ao atravessar o meio, conhecido como refração da luz. [37]

## 2.5 Refração da luz

A refração da luz é um fenômeno que ocorre quando a luz, ao atravessar o meio, sofre uma alteração de velocidade de propagação. Como resultado, se o ângulo de incidência não é nulo, a direção do feixe transmitido é desviada em relação à direção do feixe incidente na superfície do material. [38] [39]

O índice de refração  $n$  é definido pela seguinte equação:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \cong \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.3)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $c \cong 3,0 \times 10^8$  m/s),  $v$  é a velocidade no meio;  $v$  pode ser expressa em função da constante dielétrica  $\epsilon_r$  e permeabilidade magnética relativa  $\mu_r$  do material. Como grande parte dos materiais são pouco magnéticos, pode-se aproximar  $\mu_r \cong 1$ . [37]

Os índices de refração da maioria dos polímeros variam entre 1,3 e 1,7 devido ao estado de agregação destes materiais. Diversos fatores podem afetar os índices de refração de um polímero, como a conformação molecular, separação de fases, orientação, entre outras. O índice de refração do

poliestireno atático é de aproximadamente 1,59 e, como é um polímero amorfo, não há necessidade de separação de índice de refração de diferentes fases. Por outro lado, os polímeros semicristalinos apresentam índices de refração distintos para cada fase. Por exemplo, o polipropileno apresenta um índice de refração de aproximadamente 1,47 para a fase amorfa e 1,52 para a fase cristalina. Assim, os valores de índice de refração de um polipropileno semicristalino estarão dentro dessa faixa e dependem do seu grau de cristalinidade. [40]

Os valores de índice de refração dos materiais variam com a temperatura, e essa variação é quantificada pelo coeficiente termo-óptico. Esses coeficientes variam aproximadamente entre  $-1 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e podem ser estimados a partir do coeficiente de expansão térmica volumétrica do material [41]. [40]

## 2.6 Birrefringência

A birrefringência ocorre quando a radiação eletromagnética na região do visível atravessa materiais anisotrópicos e estes apresentam dois índices de refração. Isso resulta na formação de duas frentes de onda com direções de polarização perpendiculares entre si, as quais são transmitidas através do material com velocidades diferentes, como ilustrado na Figura 2.10.

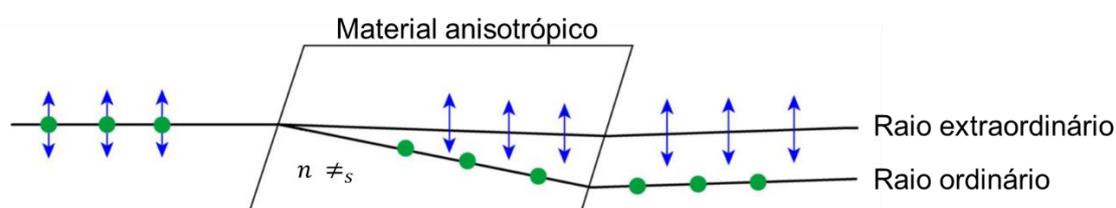


Figura 2.10 - Fenômeno da birrefringência em materiais anisotrópicos. [42]

O raio ordinário é aquele cuja orientação do campo elétrico é perpendicular ao eixo óptico do material. Já o raio extraordinário possui orientação paralela a este eixo. A birrefringência é igual à diferença entre os índices de refração do raio extraordinário  $n_e$  e do raio ordinário  $n_o$ : [43]

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

A birrefringência pode assumir valores positivos ou negativos, dependendo das magnitudes dos índices de refração extraordinário e ordinário. No caso do poliestireno, a birrefringência é negativa devido à maior velocidade de propagação da luz na direção da cadeia principal em comparação com a direção dos grupos laterais. Isso ocorre porque o anel aromático possui uma polarizabilidade maior do que a da cadeia principal. Por outro lado, o polipropileno apresenta birrefringência positiva, devido à maior polarizabilidade no eixo da cadeia principal, o que está relacionado à ausência de grupos laterais polares. [43]

As unidades de repetição das cadeias poliméricas são anisotrópicas, portanto, a interação da luz com a nuvem eletrônica depende da direção de incidência do feixe de luz no mero. A capacidade da matéria em influenciar a propagação da luz está associada aos elétrons mais externos dos átomos e às ligações de valência que formam as moléculas. Isso significa que está relacionada à natureza dessas ligações, suas configurações espaciais, direção inicial de polarização e sua propagação em relação à geometria da molécula. Essa capacidade geralmente é assimétrica, sendo a isotropia um arranjo extremamente raro. A anisotropia óptica inerente das cadeias poliméricas é responsável pela ocorrência da dupla refração da luz, ou birrefringência. No entanto, quando as cadeias poliméricas estão em uma conformação aleatória, o efeito da anisotropia é em parte anulado, tornando o material isotrópico do ponto de vista óptico. Nos polímeros, porém, as conformações das cadeias não são puramente aleatórias quando sujeitas a deformações e orientações, o que permite a manifestação da birrefringência. [44] [45]

Em materiais poliméricos sólidos, existem dois tipos de birrefringência: intrínseca e mecânica. A birrefringência intrínseca refere-se à birrefringência das cadeias completamente estiradas. Para o poliestireno os valores estão em torno de  $-0,10$ , enquanto para o polipropileno estes valores são aproximadamente  $0,05$ . [46] A birrefringência mecânica ocorre em peças sólidas quando há

orientação causada pelo processamento que não permitiu a relaxação das moléculas, gerando grandes níveis de anisotropia.

Em fluidos poliméricos, encontramos duas formas de birrefringência: de fluxo e de forma. A birrefringência de forma ocorre quando há mais de uma fase presente no fluido polimérico, composto pelas fases matriz e dispersa. Ao aplicar deformações ao fluido, a fase dispersa originalmente esférica tende a se alongar e se orientar na direção do fluxo. Isso resulta em uma birrefringência que pode ser observada devido à anisotropia gerada pela orientação das fases do polímero. A birrefringência de fluxo ocorre quando a anisotropia é gerada a partir da orientação das cadeias poliméricas através da aplicação de taxas de deformação cisalhante ou elongacional. Nesses casos, a orientação das cadeias poliméricas no fluxo cria uma diferença nos índices de refração em direções diferentes, levando à birrefringência observada no material fluido. A birrefringência de fluxo ocorre somente quando as taxas de deformação superam o efeito de relaxação das moléculas, causando a orientação dos novelos poliméricos. O nível de orientação das cadeias pode ser estimado através da birrefringência de fluxo, conhecendo o coeficiente de tensão óptica e a tensão aplicada no polímero para que ele possa fluir. A equação abaixo mostra a relação entre a diferença de tensão normal aplicada  $\Delta\sigma$ , o coeficiente de tensão óptica  $C$  e a birrefringência de fluxo  $\Delta n$ :

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

O coeficiente de tensão óptica é dado pela seguinte expressão:

$$C = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n_m + 2)^2}{n_m} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2.6)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $n_m$  é o índice de refração médio e  $\alpha_1 - \alpha_2$  a diferença de polarizabilidade das ligações. [45] [47]

## 2.7 Quantificação da birrefringência de fluxo

As técnicas de reometria discutidas anteriormente são utilizadas para cálculos de tensões e funções de materiais a partir da medição direta de forças e torques. Já as conformações poliméricas e orientação das cadeias são analisadas através de métodos ópticos. Quando há uma combinação das propriedades avaliadas, a técnica é denominada de reo-óptica.

A birrefringência de fluxo geralmente é quantificada por meio de experimentos que utilizam polarizadores cruzados. Portanto, é fundamental compreender o conceito de polarização da luz para entender melhor as técnicas utilizadas.

Ondas eletromagnéticas são compostas por campos elétricos e magnéticos, sendo a direção de polarização determinada pela direção de campo elétrico. Em geral, a luz emitida por uma fonte não é polarizada, o que significa que a direção do campo elétrico varia aleatoriamente ao longo do tempo. Quando a luz atravessa um filtro polarizador, ela se torna polarizada, pois o filtro permite a passagem apenas dos componentes paralelos à sua direção de polarização, e absorvendo os demais. Há diversos processos de polarização, mas este trabalho abordará apenas o processo de absorção seletiva. A intensidade de um feixe de luz não polarizado é reduzida à metade ao passar por um polarizador, conforme a regra da metade. [38] [39]

Quando a luz polarizada incide em um segundo polarizador (conhecido como analisador), como exemplificado na Figura 2.11, seu vetor campo elétrico  $\vec{E}$  pode ser decomposto em duas componentes: uma paralela  $\vec{E}_y$  e outra perpendicular  $\vec{E}_z$  ao plano de polarização do filtro analisador.

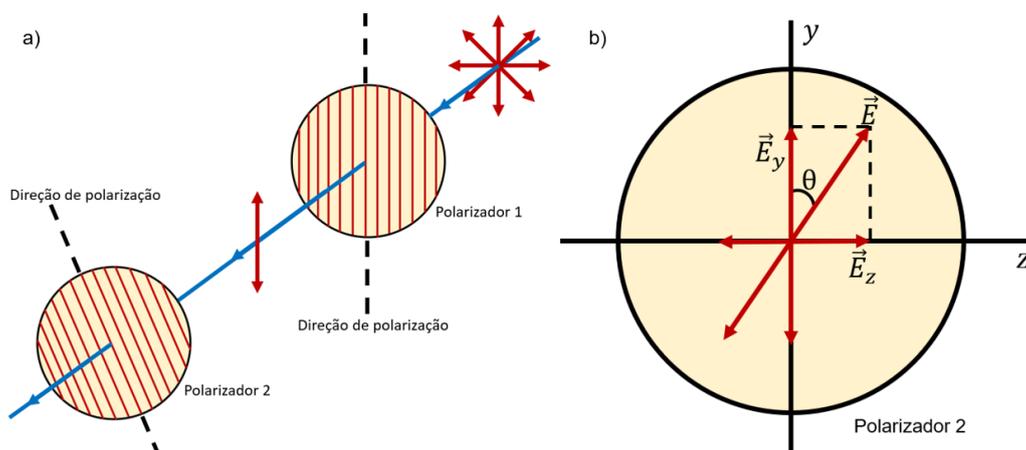


Figura 2.11 - a) Transmissão de luz através de dois polarizadores em sequência com diferentes direções de polarização. b) Decomposição do vetor campo elétrico da luz polarizada ao atravessar um segundo polarizador (adaptada de [38]).

Ao incidir no analisador com direção de polarização  $y$ , a componente  $\vec{E}_y$  é transmitida, enquanto a componente  $\vec{E}_z$  é absorvida. Utilizando trigonometria, a componente  $\vec{E}_y$  pode ser calculada pela seguinte equação:

$$E_y = E \cdot \cos \theta \quad (2.7)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{E}$  e a direção de polarização do analisador. A intensidade da onda  $I$  emergente é dada pela regra do cosseno ao quadrado, conhecida como lei de Malus: [38]

$$I = I_0 \cdot \cos^2 \theta \quad (2.8)$$

Observa-se que a intensidade  $I$  é máxima quando  $\theta$  é igual a zero, ou seja, quando  $\vec{E}$  está paralelo à direção de polarização, denominada posição de polarização paralela. Da mesma forma,  $I$  é igual a zero quando  $\theta$  é igual a  $90^\circ$ , ou seja, a luz não é transmitida quando  $\vec{E}$  está perpendicular ao eixo de polarização, denominada posição de polarização cruzada.

Nos ensaios de quantificação de birrefringência, a amostra é colocada entre dois filtros polarizadores. O primeiro filtro no caminho da luz é chamado “polarizador” e o segundo é denominado “analisador”. Durante os experimentos, o polarizador e o analisador são posicionados com suas direções de polarização a  $90^\circ$  entre si, conforme ilustrado na Figura 2.12. [47]

Quando não há amostra, a luz que passa pelo polarizador é totalmente bloqueada pelo analisador, pois as ondas têm direção de propagação perpendicular à direção de polarização do analisador. No entanto, quando há uma amostra birrefringente entre os filtros e as direções de refração não coincidem com a direção de polarização dos filtros, uma intensidade luminosa atravessa o analisador. A luz que atravessa a amostra possui ondas polarizadas ortogonalmente entre si, sendo estes feixes denominados ordinário e extraordinário, que possuem velocidades de propagação diferentes. Ao passar pelo analisador, as componentes dos feixes paralelos à direção de polarização do analisador são transmitidas e ocorre interferência, pois as ondas estão com a mesma direção de propagação. A distância entre os feixes é chamada de diferença de caminho óptico *OPD* (*Optical Path Difference*). [44] [47] [48]

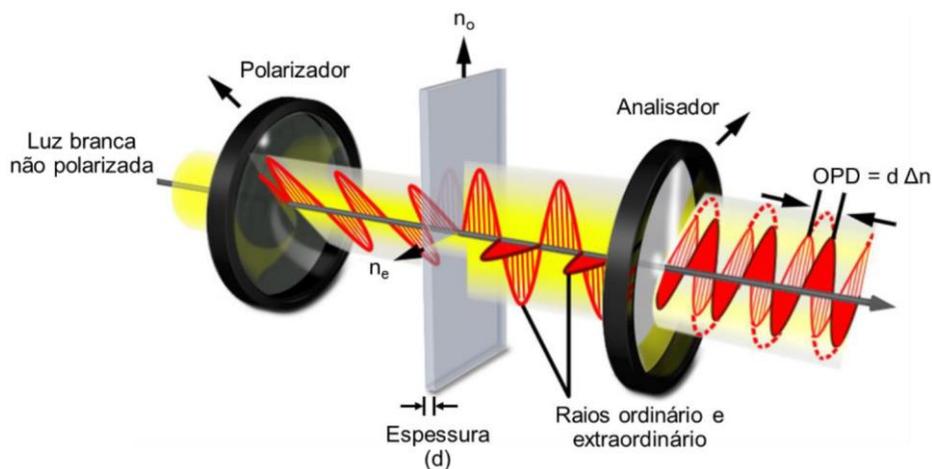


Figura 2.12 - Posicionamento dos filtros polarizador e analisador e da amostra durante o experimento de birrefringência (adaptada de [48]).

A birrefringência total de uma amostra pode ser obtida através da *OPD* e da espessura da amostra  $d$ , utilizando a seguinte equação:

$$\Delta n = \frac{OPD}{d} \quad (2.9)$$

Uma das formas de se obter o valor de  $OPD$  durante os experimentos é a partir da medida da intensidade de luz transmitida com polarizadores cruzados normalizada  $I_N$ , utilizando fotodetectores. A relação de  $OPD$  com  $I_N$  é descrita pela Lei de Malus:

$$I_N = \frac{I}{I_0} = \text{sen}^2\left(\frac{\pi OPD}{\lambda}\right) \quad (2.10)$$

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen(\sqrt{I_N}) \quad (2.11)$$

sendo  $I_0$  a intensidade da luz incidente,  $I$  a intensidade da luz transmitida e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz monocromática. [3]

Apesar de a equação (2.10) representar bem a relação entre  $OPD$  e  $I_N$ , ela é uma simplificação do estudo da propagação de ondas planas de meio anisotrópico e do índice de refração complexo ( $n^*$ ), que pode ser descrito da seguinte forma: [49]

$$n_{xx}^* = n'_{xx} + in''_{xx} \quad (2.12)$$

$$n_{yy}^* = n'_{yy} + in''_{yy}$$

onde  $n'$  é o índice de refração de propagação e  $n''$  é o de atenuação, e  $i$  é o número imaginário.

A intensidade normalizada é dada pela seguinte equação:

$$I_N = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\cos \delta'}{\cosh \delta''} \right) \quad (2.13)$$

onde  $\delta'$  e  $\delta''$  são coeficientes de retardação e extinção, respectivamente, dados pelas seguintes expressões:

$$\delta' = \frac{2\pi(n'_{yy} - n'_{xx})d}{\lambda}$$

$$\delta'' = \frac{2\pi(n''_{yy} - n''_{xx})d}{\lambda}$$
(2.14)

sendo  $d$  o caminho óptico e  $\lambda$  o comprimento de onda. Quando  $\Delta n''$  é nulo, ou seja, quando a atenuação é desprezível, a equação (2.13) se simplifica para a forma da equação (2.10). [49]

Do ponto de vista prático, é conveniente utilizar luz branca, assumindo  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , pois dessa forma é possível visualizar as cores de interferência, sendo que cada cor está relacionada a uma  $OPD$ . A relação entre  $OPD$ , espessura da amostra e birrefringência é diretamente apresentada na Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy, ilustrada na Figura 2.13. Nos experimentos, é possível acompanhar as cores geradas e compará-las aos dados que estão sendo obtidos. [47]

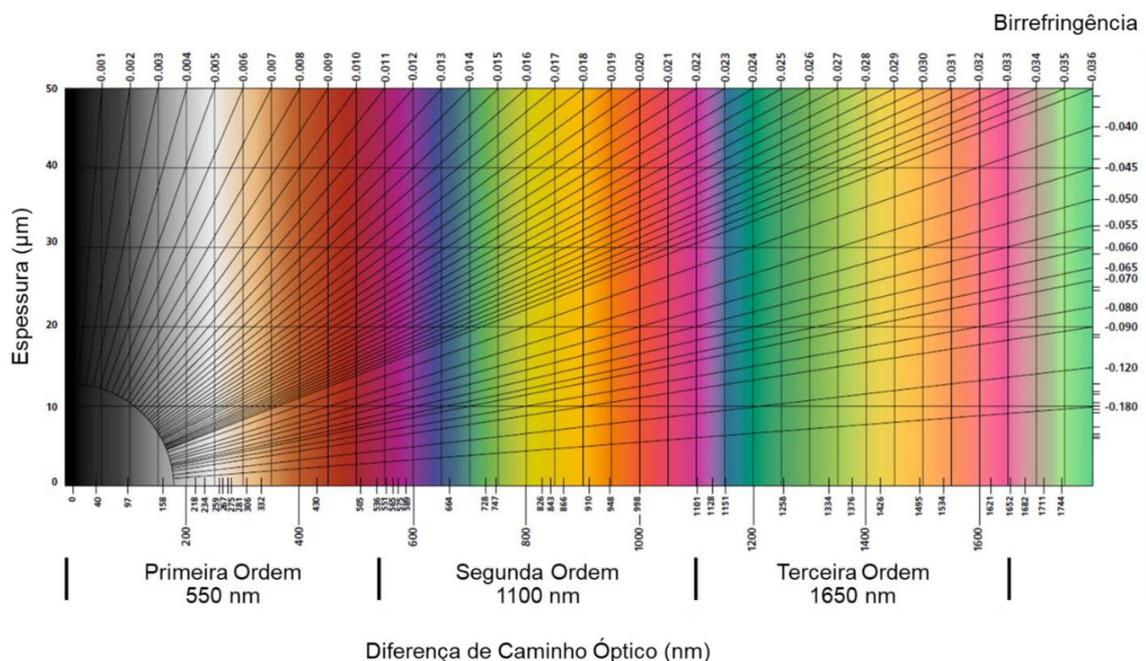


Figura 2.13 - Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy (adaptada de [42]).

A birrefringência é diretamente proporcional às tensões geradas por um fluxo polimérico, de acordo com a lei de tensão óptica. As tensões geradas em um fluxo polimérico são causadas pela reorientação dos novelos aleatórios das cadeias para configurações mais alongadas. Essas configurações não são isotrópicas, e o polímero apresenta birrefringência, como ilustrado na Figura 2.14. [42] [3]

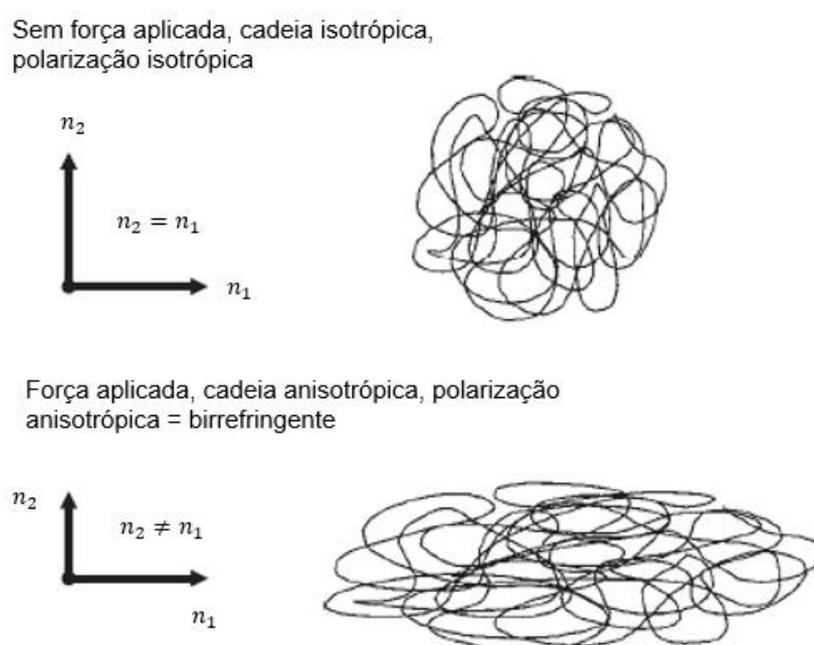


Figura 2.14 - Birrefringência a partir da anisotropia de cadeias poliméricas em fluxo. Adaptada de [3]

A ideia de tratar a birrefringência de sistemas poliméricos como birrefringência de tensão surgiu com Lodge em 1955 [50], [51] e 1956 [33]. Desde então, diversos equipamentos reo-ópticos foram desenvolvidos para a caracterização dessa birrefringência em polímeros. Janeschitz-Kriegl e seu grupo desenvolveram equipamentos reo-ópticos e realizaram estudos aprofundados nas décadas de 1970 e 1980 [52], [53], [54], utilizando compensadores ópticos. Eles obtiveram resultados da influência da massa molar na birrefringência. Fuller e seu grupo realizaram medidas de birrefringência de fluxo de soluções poliméricas por meio da medição da intensidade de luz

transmitida [55], [56], [57]. Desde então, experimentos de birrefringência de fluxo têm sido amplamente utilizados para compreensão de conformações de cadeias poliméricas sob fluxo.

Este trabalho está inserido em um grupo de pesquisa que estuda o desenvolvimento de detectores ópticos para o monitoramento em tempo real de propriedades reológicas do fluxo de polímeros. Estes detectores são acoplados a uma extrusora ou a um microscópio óptico de luz polarizada, com equipamentos adicionais para análise reo-óptica. Os principais desenvolvimentos são descritos a seguir.

Mélo e Canevarolo [58] desenvolveram um sistema óptico de medição *in-line* de curvas de distribuição de tempo de residência de polímeros durante a extrusão. O sistema é composto por uma matriz fenda com janelas transparentes acoplada à saída da extrusora, um arranjo óptico com uma microlâmpada e uma fotocélula *Light Dependent Resistor* (LDR). Quando o traçador passa pelo caminho da luz, ocorre uma redução na intensidade luminosa e uma consequente alteração de voltagem.

Zborowski e Canevarolo [59] utilizaram um detector óptico *in-line* para estimar a deformação e quebra de partículas de fase dispersa em blendas poliméricas por meio da medição da turbidez.

Pinheiro e Canevarolo [60] estudaram a morfologia de blendas de polipropileno (PP) e poliamida 6 (PA6) compatibilizadas por meio de medições em tempo real em extrusora utilizando um detector óptico. Eles realizaram o acompanhamento das alterações no tamanho das partículas da fase dispersa e concentração da fase dispersa, correlacionando com a presença ou ausência de compatibilizante.

Silva e coautores [61] desenvolveram um reo-polarímetro com uma matriz fenda contendo dois pares de janelas para medidas simultâneas e três transdutores de pressão. Este novo dispositivo permite alterar a altura da fenda e a geometria interna. Neste estudo, foi possível observar que a birrefringência é função da tensão de cisalhamento na parede, sem depender da taxa de alimentação ou da razão de aspecto da matriz. Silva [49] também utilizou o mesmo dispositivo para acompanhar a turbidez de blendas de poliestireno (PS)

e poli(metacrilato de metila) (PMMA) no processo de extrusão para avaliar a deformação e quebra de partículas ao alterar o formato da matriz e variar a taxa de alimentação.

Bicalho e coautores [62] utilizaram um dispositivo para caracterização em tempo real das transições térmicas, cristalinidade, birrefringência e turbidez de multifilamentos de poli(tereftalato de etileno) (PET). A birrefringência mostrou-se sensível aos diferentes níveis de estiramento, enquanto a turbidez foi influenciada por fatores geométricos.

Bernardo e coautores [63] utilizaram um detector óptico *in-line* para medir a atenuação da intensidade de luz transmitida e a turbidez em função do tamanho de partícula da fase dispersa em blendas de x com y. Os autores propuseram um parâmetro  $Z$ , que é função da intensidade de luz transmitida e do tamanho de partícula. Bernardo e coautores [64] também empregaram a medição de turbidez *in-line* para avaliar a influência de diferentes elementos de rosca em uma extrusora dupla-rosca.

Soares e coautores [65] mediram a birrefringência de fluxo *in-line* no processo de extrusão de PS utilizando um detector óptico. Os valores de birrefringência aumentaram com o aumento da massa molar do PS, o que foi relacionado ao desemaranhamento e orientação das cadeias devido ao maior tempo de relaxação médio do material.

Vasconcelos e Canevarolo [66] utilizaram o microscópio óptico de luz polarizada acoplado ao sistema de cisalhamento e ao detector óptico que será utilizado neste estudo. Os autores estudaram a turbidez, birrefringência de fluxo e de forma de blendas PS/PP em cisalhamento controlado. A turbidez diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento devido à deformação das partículas dispersas. Foi possível observar também a contribuição da birrefringência de forma, refletida nos valores de birrefringência total das blendas comparados aos dos polímeros puros. Os autores obtiveram os valores de tempo de relaxação médio do PS e do PP a 210 °C, utilizando o método proposto neste estudo, ou seja, estimando a taxa de cisalhamento na qual ocorre o aparecimento do fenômeno da birrefringência. O tempo de relaxação médio obtido para o PS foi de aproximadamente 1 s, enquanto para o PP foi de aproximadamente 0,1 s.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, escolheu-se utilizar contratipo de PS utilizado foi o GPPS N 2560 fornecido pela empresa Innova, que é um poliestireno homopolímero atático com massa molar ponderal média  $M_w \cong 260 \text{ kg/mol}$  e massa molar numérica média  $M_n \cong 140 \text{ kg/mol}$ . A escolha do contratipo se deve ao fato de possuir massa molar  $M_w$  bem acima da massa molar crítica para a ocorrência de enroscos em poliestirenos (de 10 a 40 kg/mol), e por poliestirenos apresentarem elevada polarizabilidade, o que resulta em elevados valores de birrefringência. É um contratipo de uso geral destinado para processos de injeção, extrusão de laminados e extrusão-termoformagem *in-line*. É utilizado principalmente em aplicações de descartáveis, partes internas de refrigeradores e blendas com PS de alto impacto. Suas principais propriedades, coletadas da ficha técnica, estão listadas na Tabela 3.1 [67]. A birrefringência intrínseca ( $\Delta n^0$ ) do PS é de aproximadamente  $-0,1$  [68].

Tabela 3.1 - Principais propriedades da ficha técnica do poliestireno contratipo GPPS N 2560 fornecido pela Innova (adaptada de [67]).

Propriedade	Norma	Valor	Unidade
Índice de fluidez (200 °C, 5 kg)	ISO 1133, ASTM D1238	3,8	g/10min
Temperatura de deflexão sob carga (1,8 MPa, 120°C/h)	ISO 75, ASTM D648	84	°C
Temperatura de amolecimento Vicat (1 kg, 50°C/h)	ISO 306, ASTM D1525	96	°C

#### 3.2 Caracterização reo-óptica

A caracterização reo-óptica foi realizada em um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) Leica DMRXP, ao qual foi acoplado o acessório de cisalhamento Cambridge Shearing System CSS450 da Linkam Scientific Instruments, como ilustrado na Figura 3.1. Foi também acoplado um detector óptico para medir a intensidade de luz transmitida na abertura superior, que está

representado na Figura 3.2. Todo o sistema é controlado por um programa em LabVIEW.

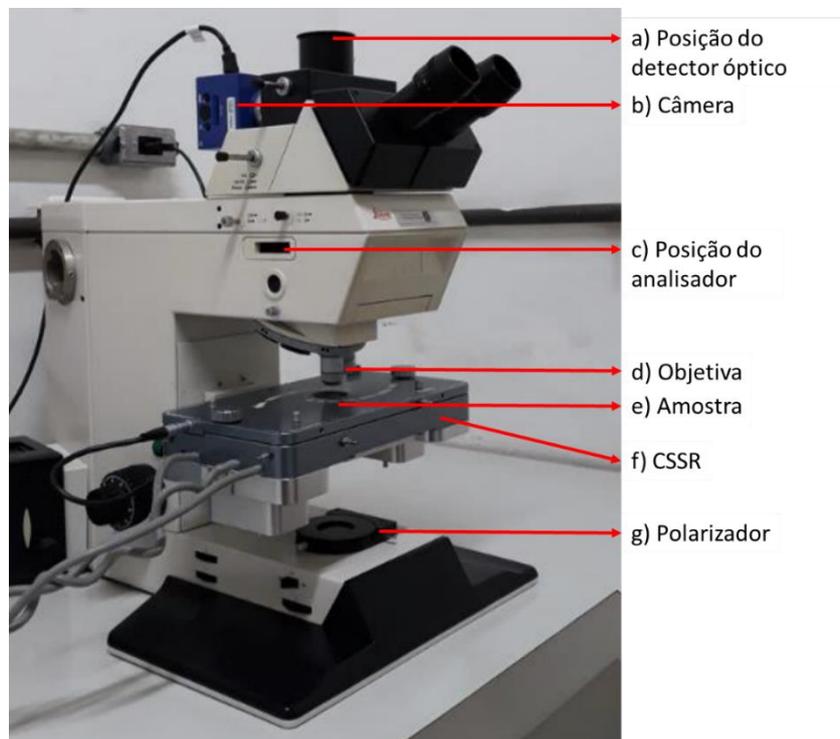


Figura 3.1 - Imagem do microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) acoplado ao acessório Cambridge Shearing System CSS450 da Linkam Scientific Instruments e ao sistema de detecção óptica. Elaborada pelo autor.

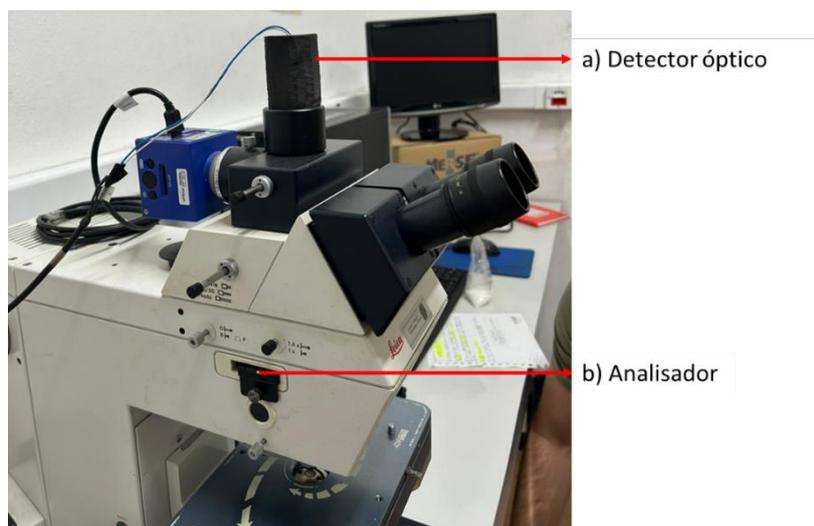


Figura 3.2 - Detalhe do MOLP com o detector óptico e analisador. Elaborada pelo autor.

O sistema CSS450 da Linkam permite impor à amostra condições de medida com excelente controle de taxa de cisalhamento, taxas de aquecimento e resfriamento, com controle e monitoramento através de um programa de computador próprio. Esse programa possibilita programar os experimentos detalhadamente, planejando as variáveis ao longo do tempo passo a passo, por meio de tabelas preenchidas pelo operador [69].

A Figura 3.3 ilustra a disposição dos elementos do acessório CSS450 da Linkam. O sistema é composto por dois discos paralelos transparentes de quartzo, cada um com 40 mm de diâmetro, entre os quais a amostra é inserida. O disco de quartzo inferior pode girar por meio de um motor de passo conectado a uma correia, que por sua vez está ligada ao conjunto que contém o disco. A velocidade de rotação pode ser ajustada de 0 a 10  $rad/s$  e a distância entre os discos transparentes (*gap*) pode ser variada de 5 e 2500  $\mu m$ . Para o controle de temperatura, e taxas de aquecimento e resfriamento, há dois discos de prata em contato com os discos de quartzo, sendo que os discos metálicos estão em contato com resistências. Os ensaios podem ser realizados em temperaturas desde ambiente até 450 °C, com taxas de aquecimento variando de 0,01 até 30 °C/*min*. Também é possível conectar um sistema de resfriamento com mangueira para circulação de água. Em cada um dos discos metálicos, há uma janela de observação de 2,8 mm de diâmetro localizada a 7,5 mm de distância do centro de rotação do disco, permitindo a passagem de luz até a amostra e, posteriormente, até o microscópio. Os discos metálicos de aquecimento e as janelas de observação estão em posição fixa. O disco de quartzo superior permanece em posição fixa, enquanto o disco de quartzo transparente inferior é rotativo. Nos experimentos, os discos foram rotacionados somente no sentido anti-horário com o objetivo de impor um regime de cisalhamento contínuo simples. Não foram realizados ensaios em regime oscilatório.

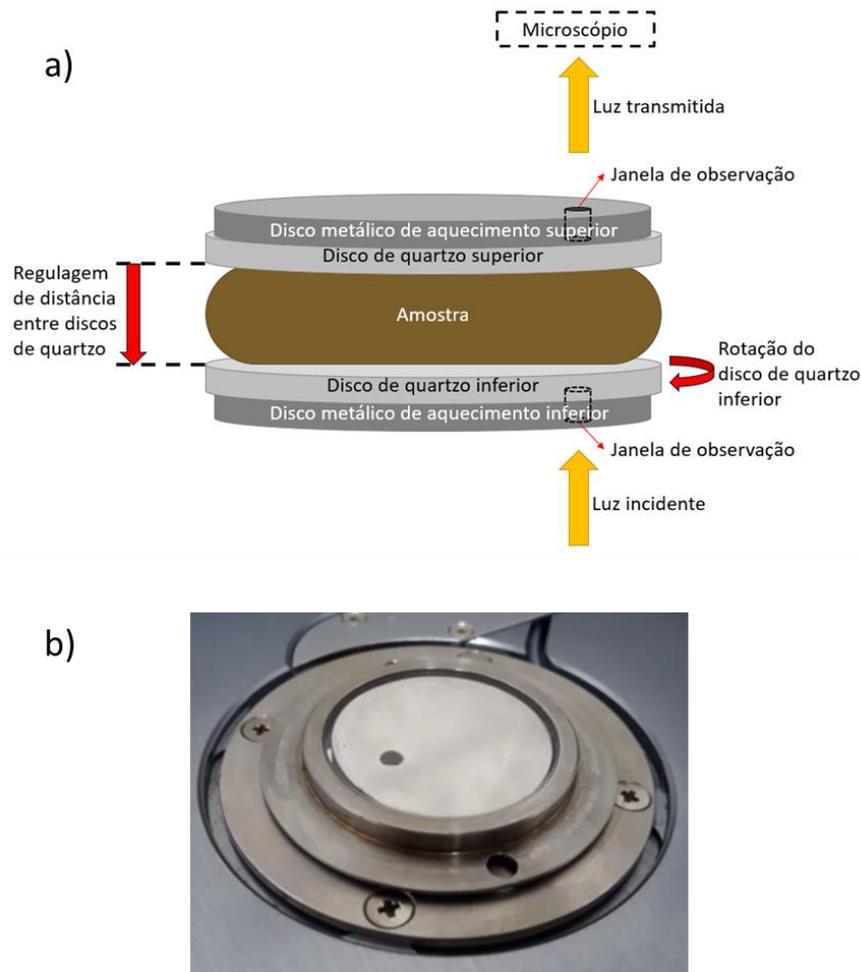


Figura 3.3 - a) Ilustração do conjunto de aquecimento, rotação e observação do acessório CSS450 da Linkam e b) foto dos discos superiores com a janela de observação. Elaborada pelo autor.

O caminho completo da luz ocorre na seguinte sequência: A luz gerada é emitida abaixo da posição do polarizador, passando por 1) um polarizador, 2) a primeira janela de observação do disco de aquecimento inferior, que permanece estática durante o ensaio, 3) o disco de quartzo inferior (transparente), que pode estar em rotação, 4) a amostra, que pode estar sob cisalhamento, 5) o disco de quartzo superior (transparente), 6) o disco de aquecimento superior através de sua janela de observação, sendo que estes dois últimos discos permanecem estáticos, 7) a objetiva, 8) o analisador, e 9) o detector óptico, oculares e câmera de captura de imagens.

Utilizou-se luz policromática (branca) durante os experimentos, pois isso permitiu observar as cores de interferência e compará-las às da Carta de Cores de Michel-Lévy. O comprimento de onda utilizado para os cálculos de diferença de caminho óptico  $OPD$  e birrefringência foi de  $550\text{ nm}$ , que representa a média dos comprimentos de onda da luz policromática e está dentro do erro permitido para as análises.

O detector óptico está ilustrado na Figura 3.4. Este detector é composto por uma espuma flexível escura que cobre parcialmente e reduz a área de medição da amostra para maior precisão. A espuma é ajustada ao orifício superior do MOLP para bloquear a passagem de luz, exceto pelas janelas. A janela superior é uma simples fresta na espuma para permitir a passagem dos fios. A janela inferior contém duas chapas metálicas paralelas entre si, formando um vão estreito de aproximadamente  $0,5\text{ mm}$  de espessura para a passagem de luz. Um fotoresistor (LDR) está posicionado logo acima da janela inferior para receber apenas um feixe estreito de luz, garantindo maior precisão. O LDR está conectado a dois fios, que por sua vez estão conectados ao conversor.

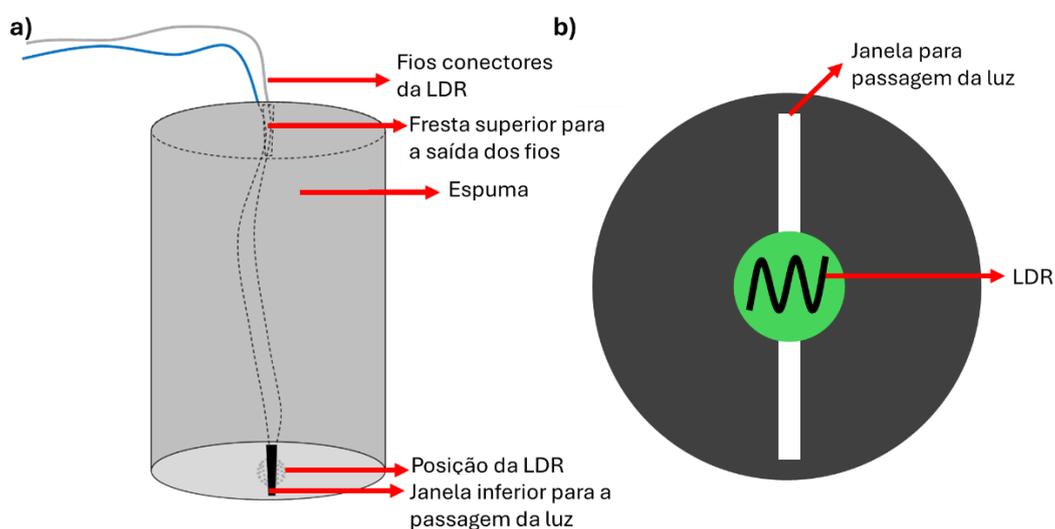


Figura 3.4 - Dispositivo para medida da intensidade de luz transmitida pela amostra sob polarização cruzada. (a) Visão lateral e inferior do dispositivo, mostrando a localização da fresta, atrás da qual está a LDR. (b) Visão superior de dentro da espuma em direção à janela inferior, mostrando a posição da LDR em frente da janela. Elaborada pelo autor.

O conversor conectado ao LDR é responsável por transformar a resistência elétrica em valores de voltagem. Esses valores são enviados para uma placa NI USB-6225 da National Instruments, que realiza a leitura dos dados e os converte em sinal digital para transmissão ao computador. Os sinais digitais são coletados a uma frequência de 5 Hz e convertidos em valores de intensidade de luz transmitida através de um programa desenvolvido em LabVIEW. A Figura 3.5 ilustra o conjunto.

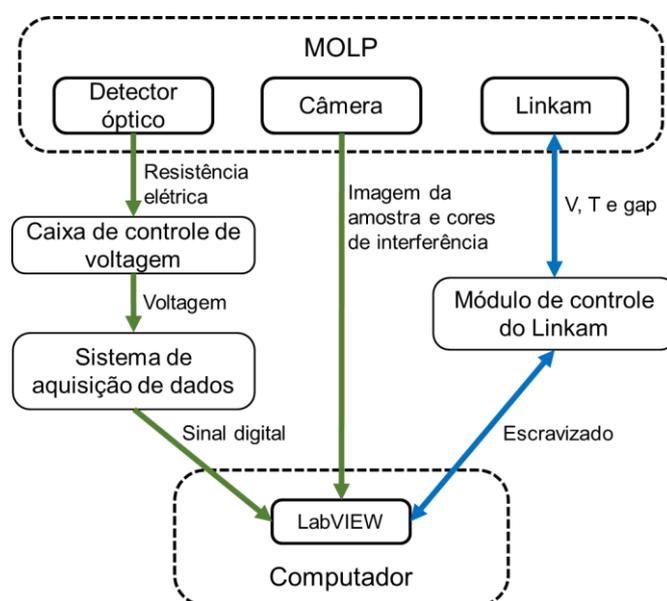


Figura 3.5 - Componentes do conjunto MOLP, acessório CSS450 da Linkam, computador e sistema de aquisição de dados em LabVIEW.

A direção de polarização do polarizador na base do microscópio pode ser ajustada ao rotacionar sua posição conforme necessário antes do ensaio. Durante o ensaio, o polarizador é posicionado de forma que sua posição de polarização está a  $90^\circ$  em relação à direção fixa de polarização do analisador. Assim, a intensidade de luz transmitida que alcança o fotoresistor posicionado após o analisador é a intensidade sob polarização cruzada. A quantificação da birrefringência foi realizada com base nas medidas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada.

O programa em LabVIEW 8.6, desenvolvido pelo grupo de trabalho [42], foi adaptado para atender as necessidades específicas deste estudo. A Figura

3.6 apresenta a tela principal do programa em LabVIEW, que permite acompanhar diversos parâmetros e resultados do ensaio para um controle detalhado da análise.

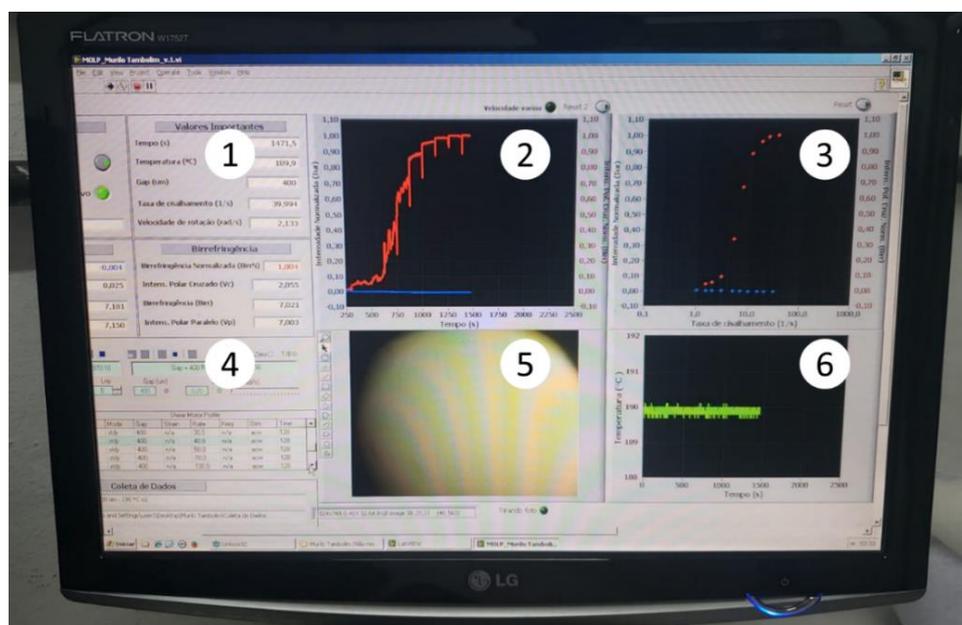


Figura 3.6 - Tela principal do programa desenvolvido pelo grupo de trabalho em LabVIEW para acompanhamento de parâmetros importantes durante os ensaios. Elaborada pelo autor.

A tela principal é composta basicamente por:

1) Valores importantes para acompanhamento em tempo real do ensaio, como tempo, temperatura, distância entre discos de quartzo, velocidade de rotação, entre outros.

2) Gráfico em tempo real dos dados de intensidade normalizada de luz transmitida em função do tempo.

3) Gráfico em tempo real da média da intensidade normalizada de luz transmitida em função da taxa de cisalhamento aplicada, utilizado para os cálculos de birrefringência.

4) Tabelas para definição das condições de ensaio (temperatura, taxa de cisalhamento, tempo etc.), integradas ao programa do acessório CSS450 da Linkam via Active X.

5) Imagem em tempo real da câmera acoplada no microscópio para identificar de bolhas, defeitos ou impurezas, monitoramento da estabilidade do fluxo e da cor de interferência da luz transmitida.

6) Gráfico em tempo real da temperatura em função do tempo para monitoramento da sua estabilidade.

A intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada é então normalizada ( $I_N$ ), convertida em  $OPD$  pela equação (2.11), e, conhecendo-se a espessura da amostra, transformada em birrefringência de fluxo pela equação (2.9).

### 3.3 Preparação da amostra

Antes da realização dos ensaios reo-ópticos, adotou-se um procedimento de preparação da amostra para evitar a formação de bolhas e homogeneizar o fluxo polimérico antes de iniciar a coleta de dados. Primeiramente, o sistema CCS450 da Linkam é aquecido a uma taxa de  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (máxima taxa de aquecimento) até atingir a temperatura adequada para o amolecimento dos *pellets*, neste caso,  $230\text{ }^\circ\text{C}$  para o contratipo de PS escolhido. Em seguida, a tampa do Linkam é aberta e uma amostra de  $0,27\text{ g}$  de *pellets* são colocados sobre a superfície do disco de quartzo superior. Aguarda-se aproximadamente  $1\text{ minuto}$  para o amolecimento dos *pellets*, enquanto se pressiona e compacta o material com uma espátula até assumir a forma de um disco. Após isto, a tampa do Linkam é fechada e aguarda-se aproximadamente  $2\text{ minutos}$  para que a temperatura se torne homogênea entre os dois discos de quartzo e a amostra, antes de iniciar o programa de preparação de amostra CCS450 da Tabela 3.2. Este programa reduz aos poucos a distância entre os discos de quartzo, determinando a espessura da amostra, e aplica uma taxa de cisalhamento para eliminação de bolhas e homogeneização do fluxo. A taxa de cisalhamento escolhida é de  $1\text{ s}^{-1}$  por ser baixa o suficiente para garantir que não resultará em desenrosco prévio indesejado.

Tabela 3.2 - Programa de preparação de amostra para evitar a formação de bolhas, homogeneizar o fluxo polimérico e ajustar a distância entre os discos de quartzo do acessório CCS450

Distância entre os discos [ $\mu\text{m}$ ]	$\dot{\gamma}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	t [s]
2500	0	10
1100	0	1
1000	0	1
900	0	1
900	1,0	60
800	0	1
800	1,0	60
700	0	1
700	1,0	60
600	0	1
600	1,0	60
500	0	1
500	1,0	60
400	0	1
400	1,0	60

Com a amostra livre de bolhas, a temperatura é ajustada para a desejada para o ensaio, são obtidos os valores mínimos de voltagem com o polarizador em posição cruzada em relação ao analisador e os valores máximos de voltagem em posição paralela. Esses valores são utilizados como referências *zero* e *um* para o cálculo da intensidade normalizada de luz polarizada transmitida,  $I_N$ .

As medidas foram realizadas com as amostras poliméricas submetidas a diferentes níveis de temperatura e taxas de cisalhamentos impostos pelo Linkam, como apresentado nas próximas seções. Com o objetivo de obter curvas de  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$ , um perfil de taxas de cisalhamento foi aplicado nas amostras, varrendo valores do menor para o maior, mantendo 60 segundos em cada taxa de cisalhamento aplicada para a obtenção da média de  $I_N$  em cada taxa de cisalhamento. Foi escolhido o tempo de 60

segundos por ser suficiente para obter um valor médio representativo e ao mesmo tempo evitar excesso de desenrosco em cada degrau de taxa de cisalhamento da varredura. Os perfis de taxa de cisalhamento foram definidos de acordo com a resposta obtida pela amostra para otimizar a obtenção de dados, visto que o programa do Linkam permite a inclusão de 20 linhas na tabela de entrada de valores de  $\dot{\gamma}$  e tempo em cada  $\dot{\gamma}$ . Os 20 valores de  $\dot{\gamma}$  foram escolhidos de acordo com o valor mínimo de  $\dot{\gamma}$  que se obteria um valor de  $I_N > 0$  e os 20 valores foram distribuídos em escala log. Um exemplo de perfil de taxas de cisalhamento está descrito na Tabela 3.3. Os valores de  $I_N$  e suas médias são monitorados ao longo da execução do perfil através dos gráficos 2 e 3 mostrados na Figura 3.6. Os dados numéricos também são extraídos para a realização dos cálculos.

Tabela 3.3 - Exemplo de perfil de taxa de cisalhamento aplicado nos ensaios.

$\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]	t [s]
0,01	60
1,0	60
1,5	60
2,0	60
3,0	60
5,0	60
7,0	60
10	60
15	60
20	60
30	60
40	60
50	60
70	60
100	60
150	60
180	60

Além da obtenção de curvas de intensidade normalizada em função da taxa de cisalhamento, também foram realizados ensaios aqui denominados de “tratamento de desenroscos por cisalhamento”, nos quais a amostra é submetida a uma taxa de cisalhamento constante de  $180\text{ s}^{-1}$  (máxima segura do equipamento para o *gap* de  $400\text{ }\mu\text{m}$ ) a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  por um determinado tempo, conforme será apresentado em cada seção, com o objetivo de induzir o desenroscos das moléculas.

### 3.4 Calibração do detector óptico

Antes da realização dos ensaios com a amostra, foi realizado um mapeamento de  $I_N$ ,  $OPD$  e cores de interferência no equipamento para calibração e para assegurar a precisão dos cálculos nos ensaios com amostras de PS. A calibração foi feita utilizando um compensador de Berek B, que contém uma placa inclinável de fluoreto de magnésio, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.7, posicionado na entrada apropriada do microscópio.



Figura 3.7 - Compensador de Berek. Adaptado de [70].

Foi realizada uma varredura dos ângulos de inclinação do cristal de  $-30,0^\circ$  a  $+30,0^\circ$ , em incrementos de  $0,1^\circ$  em ambos os sentidos de rotação (*Red e Black*) do compensador, até 4 ordens de interferência de luz. Os valores de  $I_N$  foram medidos em cada posição, enquanto as mudanças de cores de

interferência eram observadas e fotografadas simultaneamente. Para cada ângulo de inclinação do cristal, uma *OPD* conhecida foi imposta e um valor de  $I_N$  foi obtido no MOLP. As duas curvas (*Red* e *Black*) foram ajustadas para *OPD* = *Zero* para minimizar a incerteza do parafuso do compensador.

Ao inclinar o cristal do compensador em um ângulo  $i$ , uma diferença de fase  $\delta$  (nm) é introduzida no caminho óptico, conforme a equação (3.1) [70].

$$\delta = dn_o \left( \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 i}{n_e^2}} - \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 i}{n_o^2}} \right) \quad (3.1)$$

sendo,  $d$  a espessura do cristal ( $1,525 \times 10^6 \text{ nm}$ ),  $n_o = 1,37859$  e  $n_e = 1,39043$  os índices de refração ordinário e extraordinário do cristal de fluoreto de magnésio, respectivamente, dada uma birrefringência intrínseca de  $\Delta n = n_e - n_o = 118,4 \times 10^{-4}$ , medida por luz monocromática com  $\lambda = 546,1 \text{ nm}$  (linha e) [70].

### 3.5 Aumento do nível de orientação das cadeias durante a varredura de taxa de cisalhamento

A amostra foi submetida a um aumento progressivo da taxa de cisalhamento, conforme o perfil descrito na Tabela 3.4. Este ensaio foi realizado a uma temperatura de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , a qual foi determinada em ensaios preliminares como proporcionando um bom equilíbrio entre altos valores de birrefringência e boa estabilidade de fluxo para o contratipo de PS escolhido.

A partir dos valores de  $I_N$  em função da  $\dot{\gamma}$ , foram calculados os valores e obtidos os gráficos de *OPD* em função da  $\dot{\gamma}$  pela equação (2.13), e  $\Delta n$  em função da  $\dot{\gamma}$  pela equação (2.9) para avaliar o aumento do nível de orientação das cadeias. Com isso, observa-se o comportamento da orientação sob aumento progressivo da taxa de cisalhamento imposta.

Tabela 3.4 - Perfil de taxa de cisalhamento aplicado no ensaio de orientação em função da taxa de cisalhamento aplicada.

$\dot{\gamma}$ [ $s^{-1}$ ]	t [s]
0,01	60
0,2	60
0,3	60
0,4	60
0,6	60
0,9	60
1,3	60
1,9	60
2,8	60
4,1	60
6,0	60
8,8	60
12,8	60
18,6	60
27,2	60
39,7	60
57,9	60
84,5	60
123,4	60
180,0	60

### 3.6 Nível de orientação das cadeias durante o tratamento de desenroscagem por cisalhamento

Após o mesmo procedimento de preparação de amostra ser realizado, a amostra foi submetida a um aumento acelerado de taxa de cisalhamento, partindo do repouso até  $180 s^{-1}$  para evitar que a amostra sofresse um demasiado desenroscagem prévio indesejado. Logo em seguida, a amostra foi mantida sob tratamento de desenroscagem por cisalhamento, ou seja, sob aplicação de uma alta taxa de cisalhamento constante de  $180 s^{-1}$  por um período prolongado de 60 min (3600 s). Todo o ensaio foi realizado a uma temperatura

de 180 °C. Durante o ensaio, foi monitorado o comportamento de  $I_N$  em função do tempo, para acompanhar o nível de orientação das cadeias durante o tratamento de desenroscamento.

Tabela 3.5 - Perfil de taxa de cisalhamento aplicado no ensaio de orientação antes e durante o tratamento de desenroscamento.

$\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]	t [s]
0,2	5
0,3	5
0,4	5
0,6	5
0,9	5
1,3	5
1,9	5
2,8	5
4,1	5
6,0	5
8,8	5
12,8	5
18,6	5
27,2	5
39,7	5
57,9	5
84,5	5
123,4	5
180,0	3600

### 3.7 Nível de orientação das cadeias durante execuções sequenciais de tratamento de desenroscamento por cisalhamento

O efeito dos níveis cumulativos de desenroscamento da cadeia foi quantificado por meio de três ciclos sequenciais de varredura de taxa de cisalhamento com tratamento de desenroscamento. Cada ciclo foi realizado a 180 °C conforme as etapas

da Tabela 3.6: 1) aumento rápido da taxa de cisalhamento partindo do repouso até  $180 \text{ s}^{-1}$ ; 2) tratamento de desenroscos por cisalhamento a uma taxa de cisalhamento constante de  $180 \text{ s}^{-1}$  durante 60 min; 3) redução rápida da taxa de cisalhamento até o repouso; e 4) repouso por 1 minuto. O repouso de 1 minuto foi considerado o suficiente para que a birrefringência se anule devido ao reenovelamento. Logo após o repouso, um novo ciclo é iniciado. Durante cada ciclo completo, um gráfico de  $I_N$  em função do tempo foi gerado para avaliar os efeitos de níveis cumulativos de desenroscos da cadeia, e os valores de  $OPD$  e  $\Delta n$  foram calculados para suportar a discussão dos resultados.

Tabela 3.6 - Ciclo de varredura de taxa de cisalhamento com tratamento de desenroscos.

Etapa	$\dot{\gamma} [\text{s}^{-1}]$	t [s]
Rampa de aumento de taxa de cisalhamento	1	100
	2	100
	5	100
	10	100
	20	100
	50	100
	100	100
	180	100
Desenroscos	180	3600
Rampa de redução de taxa de cisalhamento	180	100
	150	100
	100	100
	50	100
	20	100
	10	100
	5	100
	2	100
Repouso	1	100
	0	90
Repouso	0	60

### 3.8 Nível de orientação da cadeia molecular após execução de tratamento de desenroscos por cisalhamento sequencial

A amostra foi submetida a varreduras de taxa de cisalhamento, resultando em curvas de  $I_N$  vs  $\dot{\gamma}$ , seguidas de tratamento de desenroscos a 180 °C por cisalhamento a 180 s<sup>-1</sup>. A Tabela 3.7 apresenta a sequência utilizada no ensaio, assim como a nomenclatura utilizada para cada curva de  $I_N$  vs  $\dot{\gamma}$  na apresentação dos resultados. Note que o número no nome da amostra se refere ao número de tratamentos aos quais a amostra foi submetida antes da curva. Para fins comparativos, a sequência foi realizada duas vezes: a primeira com tratamento de 2 min de duração e a segunda com 5 min.

Tabela 3.7 - Sequência de ensaio de ciclos de desenroscos.

Etapa	Nomenclatura
Curva $I_N$ vs $\dot{\gamma}$	Trat 0
Tratamento 1 (2 min ou 5 min)	-
Repouso de 1 min	-
Curva $I_N$ vs $\dot{\gamma}$	Trat 1
Tratamento 2 (2 min ou 5 min)	-
Repouso de 1 min	-
Curva $I_N$ vs $\dot{\gamma}$	Trat 2
Tratamento 3 (2 min ou 5 min)	-
Repouso de 1 min	-
Curva $I_N$ vs $\dot{\gamma}$	Trat 3
Tratamento 4 (2 min ou 5 min)	-
Repouso de 1 min	-
Curva $I_N$ vs $\dot{\gamma}$	Trat 4

Foram calculadas curvas de  $\Delta n$  em função da  $\dot{\gamma}$  para ambos os ensaios. Posteriormente, os valores de  $\Delta n$  a 180 s<sup>-1</sup> destas curvas foram compilados em um gráfico em função do tempo acumulado de tratamento, somando os tempos acumulados de tratamento de desenroscos por cisalhamento.

### 3.9 Nível de orientação da cadeia molecular em função da temperatura de cisalhamento

Amostras foram submetidas a varreduras de taxa de cisalhamento, ou seja, resultando em curvas de  $I_N$  vs  $\dot{\gamma}$ , para as temperaturas de 180, 190, 200, 210, 220 e 230 °C. Para fins comparativos, foram geradas curvas de  $I_N$  vs  $\dot{\gamma}$  nas mesmas temperaturas, logo após as amostras serem submetidas a um tratamento prévio de desenroscos a 180 °C por cisalhamento a  $180 \text{ s}^{-1}$  por 60 min. A temperatura de 180 °C foi utilizada durante o tratamento de desenroscos prévio, garantindo que o desenroscos seja similar para todas as curvas.

A partir desses experimentos, foram obtidas curvas de  $\Delta n$  em função da  $\dot{\gamma}$ . As curvas foram ajustadas linearmente na faixa de  $1,0 < -\Delta n < 4,0$ , e o tempo de relaxação médio foi obtido pela extrapolação da reta para  $-\Delta n = 0$ , ou seja,  $\lambda_r = 1/\dot{\gamma}_{\Delta n \rightarrow 0}$ . A faixa de valores de  $-\Delta n$  utilizada, ou seja, entre 1,0 e 4,0, foi escolhida devido à maior precisão de análise. Valores de  $-\Delta n$  menores que 1,0 não foram considerados devido a uma imprecisão significativa, conforme mostrado na Figura 3.8. A intensidade de luz medida pelo fotodiodo é uma média de uma região da área de um círculo com diâmetro aproximado de 2,35 mm, que corresponde ao campo de visão do microscópio limitado pela janela de observação do disco metálico de aquecimento. O centro deste círculo da área de observação está localizado a 7,5 mm de distância do centro de rotação. Consequentemente, ao longo do diâmetro do círculo de observação, da esquerda para a direita, há diferenças significativas de taxa de cisalhamento. À medida que nos movemos para a direita na imagem, a distância para o eixo de rotação do disco de quartzo aumenta, resultando em uma taxa de cisalhamento maior. Portanto, partindo de uma birrefringência zero em toda a região de visualização, as regiões mais à direita apresentarão coloração diferente de preto antes do que as regiões à esquerda. Em valores baixos de  $I_N$  ( $-\Delta n < 1,0$ ), quando o centro do círculo ainda está escuro, o valor de  $I_N$  é maior do que zero, porque as regiões à direita do centro não estão escuras. Isso causa um desvio de  $I_N$  para valores maiores do que zero, quando na verdade deveria ser zero

para a taxa de cisalhamento considerada no resultado, que é a do centro do círculo de observação, ou seja, a 7,5 mm do eixo de rotação do disco de quartzo.

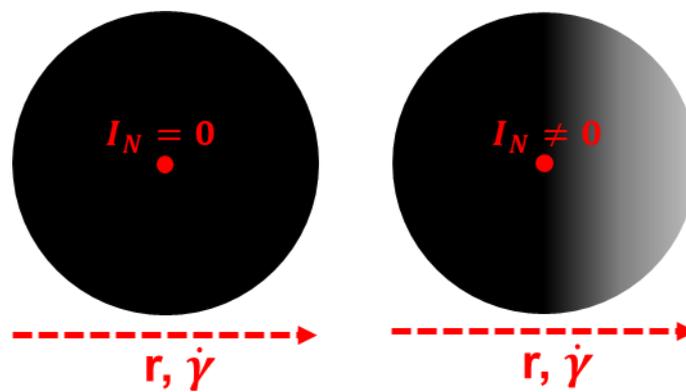


Figura 3.8 - Demonstração ilustrativa do desvio de  $I_N$  em baixos valores.

Os valores de tempo de relaxação médio, calculados a partir das curvas de birrefringência com ou sem a aplicação do procedimento de desenroscos, foram posteriormente consolidados em um único gráfico para fins comparativos.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Calibração do detector óptico

A Figura 4.1 apresenta  $I_N$  em função da OPD, a curva de aproximação e as imagens do microscópio mostrando as cores de interferência nos pontos principais. Aos dados experimentais foi sobreposta uma curva teórica calculada conforme a equação (2.13).

$$I_N = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\cos(2\pi OPD/\lambda)}{\cosh(0,12 \times 2\pi OPD/\lambda)} \right) \quad (4.1)$$

Os dados experimentais convergem com a curva teórica até a OPD de aproximadamente  $1375 \text{ nm}$ . Após esse ponto, observam-se diferenças significativas em relação aos dados medidos. Portanto, é razoável considerar que a equação (4.1) pode ser utilizada para estimar os valores de  $OPD$  a partir dos valores de  $I_N$  obtidos até aproximadamente metade da terceira ordem.

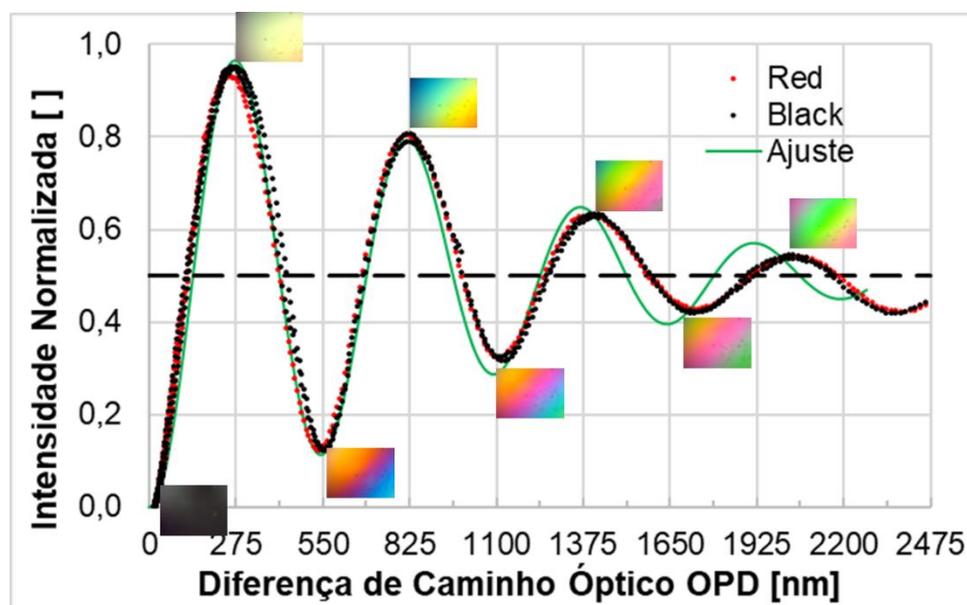


Figura 4.1 - Curva de calibração de  $I_N$  em função da  $OPD$  calculada, utilizando um compensador de Berek.

A partir destes dados de referência, é possível calcular a  $OPD$  para cada valor de  $I_N$  medido, observando cuidadosamente a sequência de valores e cores de interferência para determinar em qual ordem e região específica eles se encontram.

#### 4.2 Aumento no nível de orientação das cadeias durante a varredura de taxa de cisalhamento

A Figura 4.2 apresenta a curva de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$  para o PS na temperatura de 180 °C.

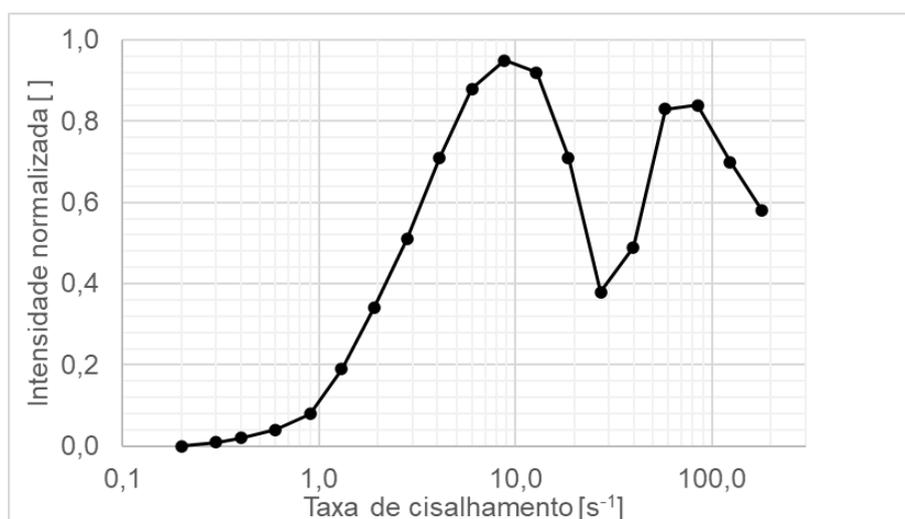


Figura 4.2 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para o PS a 180 °C

A menor  $\dot{\gamma}$  que gerou um valor de  $I_N$  maior que zero foi de  $0,3 s^{-1}$ , o que indica um tempo de relaxação médio deste polímero a 180 °C próximo de 3 s ( $\lambda_R \cong \frac{1}{0,3 s^{-1}} \cong 3,3 s$ ). O valor máximo de  $I_N$  (0,95) foi alcançado a uma  $\dot{\gamma} = 8,8 s^{-1}$ , correspondente à metade da primeira ordem, onde  $OPD = 275 nm$ . O final da primeira ordem ocorre aproximadamente em  $\dot{\gamma}$  entre 20 a  $30 s^{-1}$ , com  $I_N$  variando de 0,30 a 0,40 para uma  $OPD = 550 nm$ . A metade da segunda ordem ocorre em  $\dot{\gamma}$  entre 60 a  $100 s^{-1}$ , com  $I_N$  variando de 0,80 a 0,90 para uma  $OPD =$

825 nm. No valor máximo de  $\dot{\gamma}$  do equipamento,  $180 \text{ s}^{-1}$ , o  $I_N$  obtido é de 0,58, indicando estar entre a metade e o final da segunda ordem.

A partir dos dados da Figura 4.2, foram calculados os valores de  $OPD$  e  $\Delta n$ , que estabelecem uma correlação mais direta com o nível de orientação. Os valores de  $OPD$  e  $\Delta n$  em função da  $\dot{\gamma}$  estão mostrados na Figura 4.3 e na Figura 4.4, respectivamente.

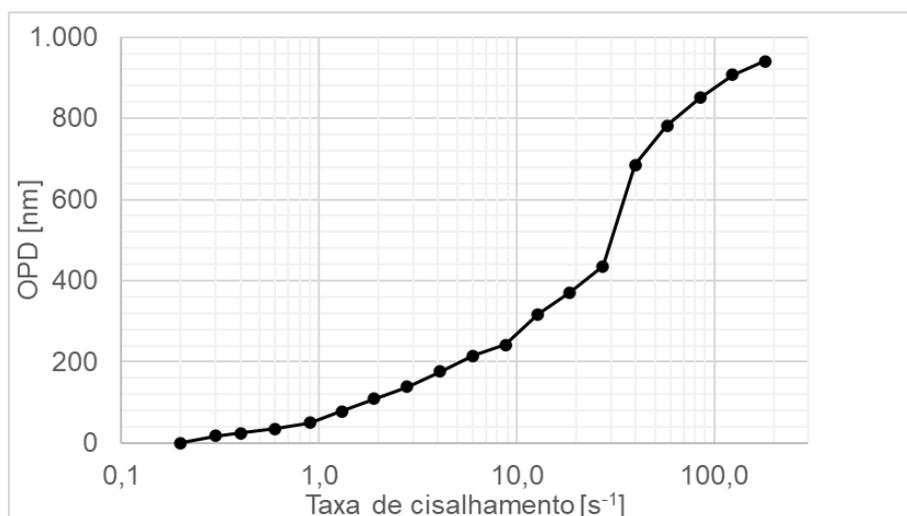


Figura 4.3 - Diferença de caminho óptico  $OPD$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para o PS a  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

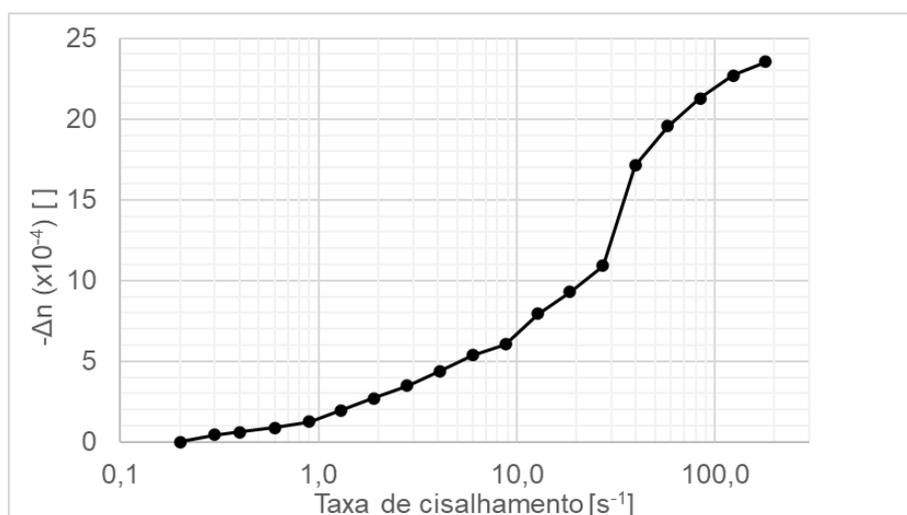


Figura 4.4 - Birrefringência de fluxo  $\Delta n$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para o PS a  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Note que  $\Delta n$  atinge  $-23,3 \times 10^{-4}$  em  $\dot{\gamma}$  de  $180 \text{ s}^{-1}$ .

Ao submeter a amostra de PS amolecido a deformações cisalhantes a taxas suficientemente altas para superar o efeito de relaxação molecular, as cadeias se desenovelam e orientam ao longo da direção de solitação, resultando em valores de  $I_N$  diferentes de zero. Aumentos na taxa de cisalhamento aplicada levam inicialmente a um aumento de  $I_N$ , indicando um maior nível de orientação das cadeias causado pelo desenovelamento.  $I_N$  aumenta até atingir um máximo na metade da primeira ordem e, após o qual começa a diminuir, ainda refletindo um aumento de  $OPD$  e  $-\Delta n$ , ou seja, um aumento no nível de orientação. Portanto, o nível de orientação aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, conforme esperado, o que indica que técnica e metodologia empregadas são sensíveis para este tipo de avaliação. Esses resultados são consistentes com os observados por Vasconcelos e Canevarolo [66] para o mesmo polímero, porém, em temperaturas maiores.

### 4.3 Redução no nível de orientação das cadeias durante o tratamento de desenroscamento por cisalhamento

A intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$ , em função do tempo de tratamento de desenroscamento para o PS a  $180\text{ s}^{-1}$  por 60 minutos a  $180\text{ °C}$  é apresentada na Figura 4.5. Nesta figura, uma representação em miniatura da Figura 4.2 é incluída para estabelecer correlações e facilitar o entendimento do comportamento de  $I_N$ .

Como a  $\dot{\gamma}$  utilizada no ensaio é de  $180\text{ s}^{-1}$ , o valor inicial de  $I_N$  a  $0\text{ min}$  está próximo do valor de  $I_N$  obtido na Figura 4.2 também a  $180\text{ s}^{-1}$ , como esperado. Este valor de  $I_N$  é marcado como ponto 1 no gráfico principal e na miniatura. Neste instante, o valor de  $I_N$  de 0,64 corresponde a uma  $OPD$  de  $933\text{ nm}$  e  $-\Delta n = 23,3 \times 10^{-4}$ , situando-se entre a metade e o final da segunda ordem. Com o passar do tempo, os valores de  $I_N$  aumentam até atingir um máximo ( $I_N \cong 0,86$ ,  $OPD \cong 845\text{ nm}$  e  $-\Delta n = 21,1 \times 10^{-4}$ ), marcado como ponto 2, que corresponde à metade da segunda ordem. Após, os valores de  $I_N$  começam a diminuir até chegar em um mínimo ( $I_N \cong 0,37$ ,  $OPD \cong 550\text{ nm}$  e  $-\Delta n = 13,7 \times 10^{-4}$ ), marcado como ponto 3, que corresponde ao final da

primeira ordem. Na sequência, os valores de  $I_N$  crescem mais lentamente até atingir uma certa estabilidade ( $I_N \cong 0,57$ ,  $OPD \cong 150 \text{ nm}$  e  $-\Delta n = 3,7 \times 10^{-4}$ ). Este ponto é marcado com o número 4 e corresponde a região entre o final e a metade da primeira ordem, sendo que birrefringência é aproximadamente 84 % menor que o valor no início do tratamento.

Na miniatura, é possível acompanhar os dados pelos números de identificação. Desta maneira, é possível visualizar que os dados de  $I_N$  caminham ao longo do tempo em direção a valores que seriam obtidos em menores taxas de cisalhamento na miniatura. Portanto, o nível de orientação das cadeias reduz ao longo do tempo.

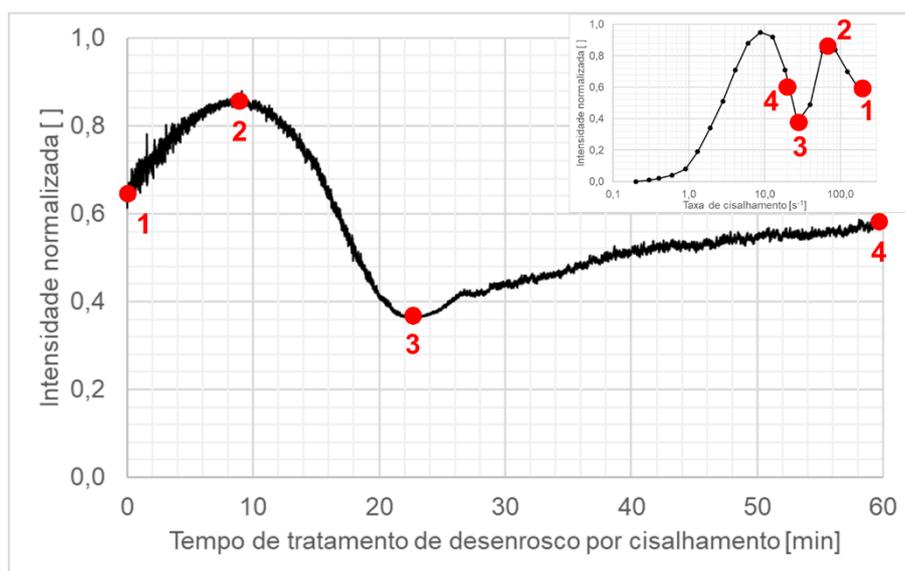


Figura 4.5 - Perfil da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função do tempo durante o tratamento de desenroscagem do PS a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $180 \text{ s}^{-1}$ . O gráfico em miniatura corresponde à Figura 4.2.

Mantendo-se uma  $\dot{\gamma}$  constante, o movimento de reptação permite que segmentos de cadeia enroscados que estão mais próximos das pontas de cadeias se desenroscuem mais facilmente. Níveis gradativamente menores de enroscos são esperados, conforme observado por Buchdahl [14] e Ibar [26], [27]. A redução de enroscos leva a um aumento do grau de liberdade conformacional da cadeia, facilitando seu reenovelamento parcial e resultando em uma redução

gradual do nível de orientação das cadeias com o tempo. Esta dependência da orientação com o nível de enrosco também foi observada por Li [30]. O nível menor de orientação dos segmentos de cadeia, por sua vez, reduz a capacidade das cadeias se desenroscarem, pois elas estão em um estado mais relaxado. Assim, a taxa de desenroscamento diminui com o passar do tempo, levando à estabilização.

#### 4.4 Redução no nível de orientação das cadeias durante execuções sequenciais de tratamentos de desenroscamento por cisalhamento

Os efeitos de múltiplos tratamentos de desenroscamento por cisalhamento em sequência são apresentados na Figura 4.6 na forma de gráficos de  $I_N$  em função do tempo para as 3 execuções consecutivas realizadas a  $180^\circ\text{C}$ .

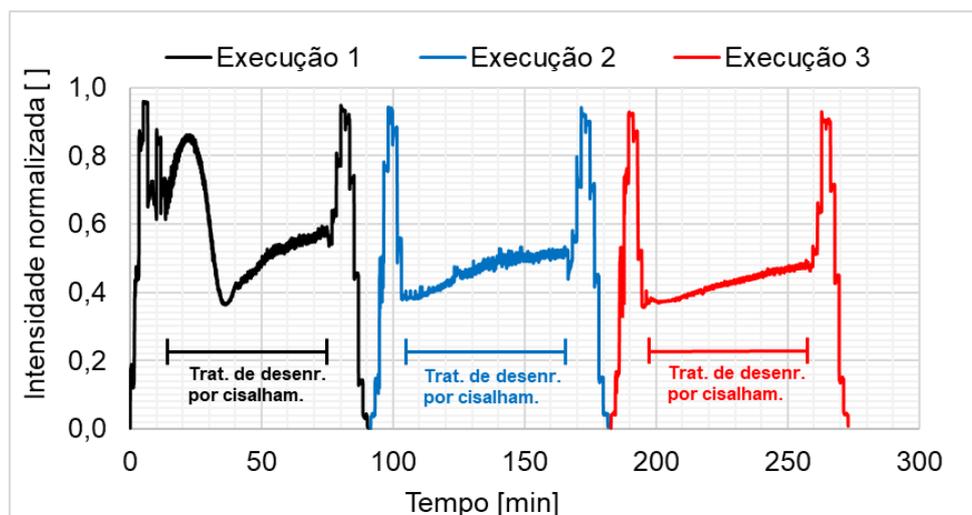


Figura 4.6 - Perfis de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada  $I_N$  em função do tempo para três execuções de tratamento de desenroscamento do PS por cisalhamento a  $180\text{ s}^{-1}$  por 60 min a  $180^\circ\text{C}$ . Etapa de tratamento de desenroscamento por cisalhamento indicada no gráfico, com uma rampa de aumento rápido de taxa de cisalhamento antes desta indicação, e uma rampa de redução de taxa de cisalhamento após esta indicação.

Em cada execução, temos uma etapa de tratamento de desenroscamento por cisalhamento indicada no gráfico, uma rampa de aumento rápido de taxa de

cisalhamento antes desta indicação, e uma rampa de redução de taxa de cisalhamento após esta indicação.

O comportamento de aumento de orientação das cadeias com o aumento da taxa de cisalhamento é notado nos primeiros 15 minutos de ensaio durante a rampa de aumento rápido da taxa de cisalhamento, seguindo um formato de curva similar ao da Figura 4.2. A partir de então, a aplicação do tratamento de desenroscos por cisalhamento é iniciado, mantendo a taxa de cisalhamento constante  $\dot{\gamma} = 180 \text{ s}^{-1}$ . Neste instante,  $I_N = 0,65$ ,  $OPD = 929 \text{ nm}$  e  $-\Delta n = 23,2 \times 10^{-4}$ . Assim como no resultado anterior, o mesmo comportamento de redução de enroscos ao longo do tempo é observado. Durante o primeiro tratamento,  $I_N$  atinge um máximo e depois um mínimo, a taxa de desenroscos diminui com o tempo,  $OPD$  passa pela primeira metade da segunda ordem e pelo final da primeira ordem e, após 60 minutos, ao final do tratamento,  $I_N = 0,57$ ,  $OPD = 150 \text{ nm}$  e  $-\Delta n = 3,8 \times 10^{-4}$ . Após o primeiro tratamento, a rampa de redução de taxa de cisalhamento é iniciada até o repouso, e a orientação das cadeias diminui devido ao reenovelamento parcial. No entanto, os níveis de orientação das cadeias são menores do que nos mesmos pontos durante a rampa de aumento de taxa de cisalhamento anterior. A curva da rampa de aumento de cisalhamento da segunda execução é muito similar à da rampa de redução de taxa de cisalhamento da primeira execução, revelando que a redução na orientação das cadeias durante o tratamento já havia ocorrido principalmente na primeira execução. Durante o tratamento desta execução, a redução da orientação das cadeias ocorre a uma taxa significativamente menor do que no tratamento da execução anterior. Além disso, a curva da rampa de redução de taxa de cisalhamento se assemelha à curva de aumento do início desta mesma execução. Por outro lado, a curva completa da terceira execução é muito similar à curva completa da segunda.

Portanto, a redução do nível de orientação durante o desenroscos ocorre principalmente no primeiro ciclo de histerese. Após essa aplicação de desenroscos, os níveis de orientação se tornam semelhantes para as próximas rampas de aumento e redução de taxa de cisalhamento. Isso demonstra que a velocidade de desenroscos (redução da orientação) é alta no início e praticamente

não ocorre posteriormente. Também possível notar que há uma parcela de comportamento reversível, que pode ser atribuída ao efeito de desenovelamento/reenovelamento. Além disso, há uma parcela do comportamento que é irreversível, que pode ser atribuída ao efeito de desenroscado das cadeias.

#### 4.5 Redução no nível de orientação das cadeias após execução sequencial do tratamento de desenroscado por cisalhamento

O comportamento da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  após consecutivos tratamentos de desenroscado por cisalhamento a  $180\text{ s}^{-1}$  por  $2\text{ min}$  a  $180\text{ °C}$  é apresentado na Figura 4.7. “Trat 0” representa a primeira curva  $I_N$  vs  $\dot{\gamma}$  gerada antes de aplicar qualquer tratamento. As demais curvas representam o número de tratamentos que a amostra foi submetida antes da curva  $I_N$  vs  $\dot{\gamma}$  ser medida.

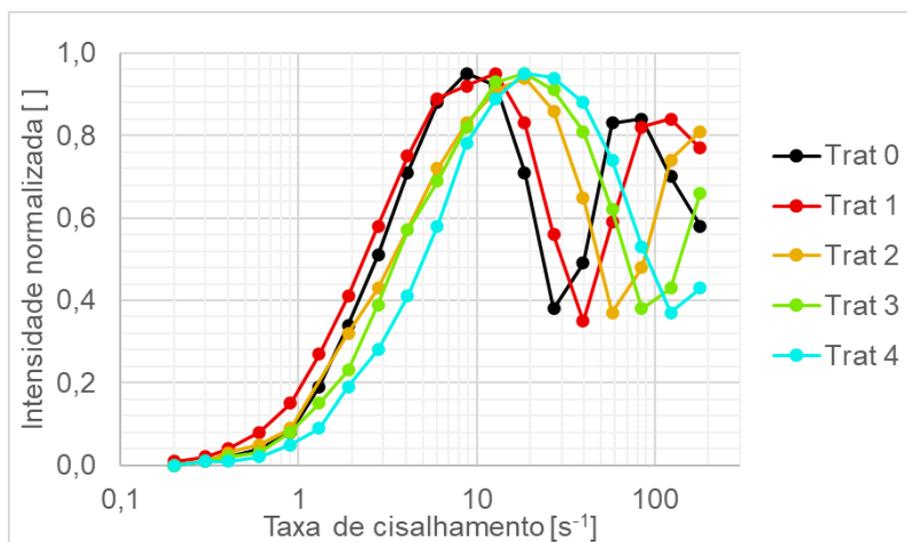


Figura 4.7 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para tratamentos de desenroscado por cisalhamento sequenciais do PS a  $180\text{ s}^{-1}$  por  $2\text{ min}$  a  $180\text{ °C}$ .

Observa-se a ocorrência de deslocamentos das curvas para a direita a cada tratamento imposto, o qual ocorre devido ao acúmulo de desenroscado a cada

ciclo consecutivo, sendo um efeito irreversível para os períodos utilizados nos ensaios.

A Figura 4.8 apresenta os resultados da análise com tratamentos de desenrosco a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $180\text{ s}^{-1}$  durante  $5\text{ min}$ . Nota-se deslocamentos das curvas para a direita do Trat 0 para Trat 1 e do Trat 1 para o Trat 2. A partir do Trat 2, não há deslocamento significativo e os Trat 2, 3 e 4 se sobrepõem. Assim, é possível interpretar que a capacidade da amostra de se orientar em função da  $\dot{\gamma}$  reduziu significativamente após o primeiro e segundo tratamentos de desenrosco. A partir do segundo tratamento de desenrosco, a capacidade de a amostra se orientar se torna semelhante. Isso se deve à redução na velocidade de desenrosco, levando à estabilização, como explicado anteriormente.

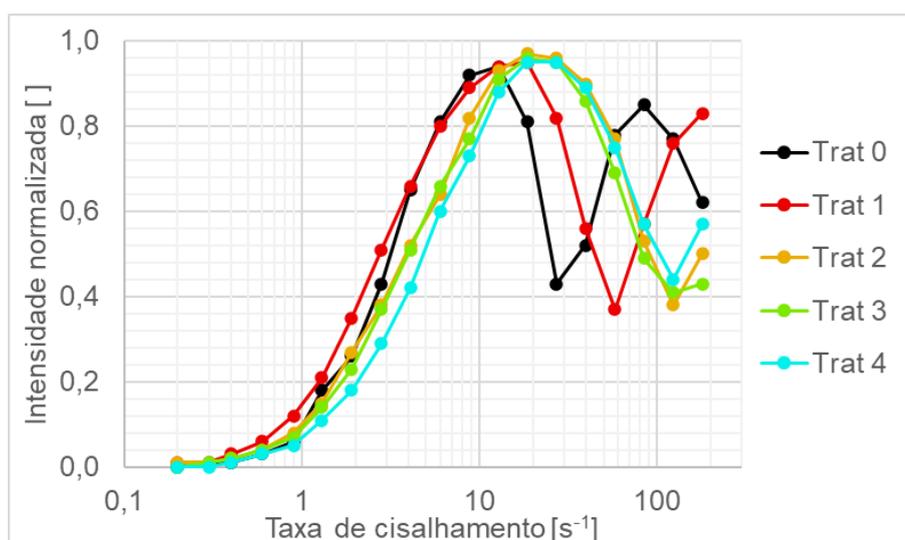


Figura 4.8 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para tratamentos de desenrosco do PS por cisalhamento sequenciais de  $5\text{ min}$  a  $180\text{ s}^{-1}$ .

Os valores calculados de birrefringência de fluxo  $-\Delta n$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para tratamentos a  $180\text{ s}^{-1}$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $2\text{ min}$  e  $5\text{ min}$  são apresentados na Figura 4.9 e na Figura 4.10, respectivamente. O gráfico da Figura 4.9 é obtido a partir do cálculo dos valores de  $I_N$  da Figura 4.7. Da mesma maneira, o gráfico da Figura 4.10 é obtido a partir do cálculo dos valores de  $I_N$  da Figura 4.8. Em valores baixos de  $\dot{\gamma}$ , os valores de  $-\Delta n$  apresentam um

deslocamento menor para valores inferiores a cada tratamento de desenrosco sucessivo aplicado, sugerindo uma pequena redução no tempo de relaxação médio. Por outro lado, em valores elevados de  $\dot{\gamma}$ , este deslocamento é mais significativo. Portanto, o nível de orientação das cadeias é mais afetado pelo desenrosco quando o polímero está submetido a  $\dot{\gamma}$  maiores.

Quando o tratamento de desenrosco é realizado por  $2 \text{ min}$ , conforme mostrado na Figura 4.9, são observados deslocamentos das curvas de birrefringência para a direita a cada ciclo de desenrosco. Isso indica um acúmulo de desenrosco a cada ciclo consecutivo, de forma irreversível. Por outro lado, quando o tratamento de desenrosco é realizado por  $5 \text{ min}$ , conforme mostrado na Figura 4.10, a partir do ciclo 2 as curvas se sobrepõem devido à redução da velocidade de desenrosco, levando à estabilização da capacidade de as cadeias se orientarem.

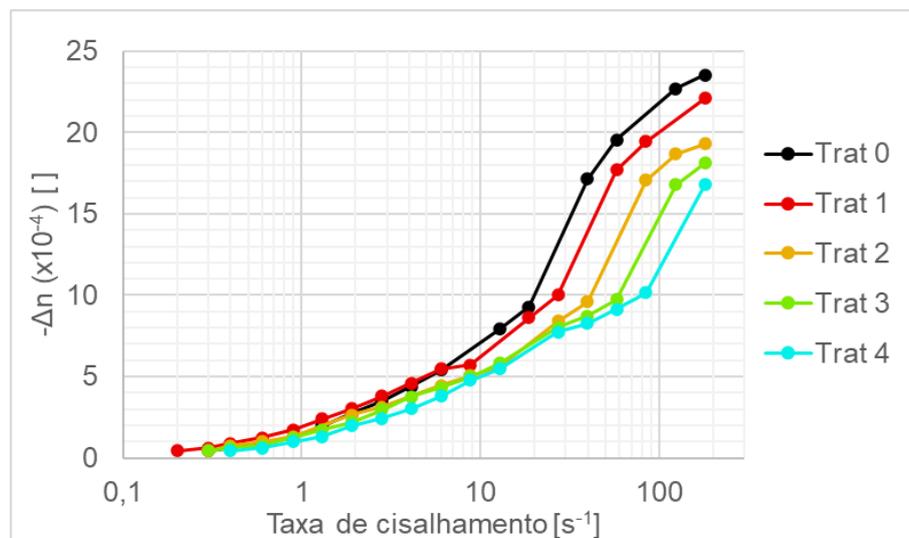


Figura 4.9 - Birrefringência de fluxo  $\Delta n$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para tratamentos de desenrosco do PS por cisalhamento sequenciais de  $2 \text{ min}$  a  $180 \text{ s}^{-1}$  e  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

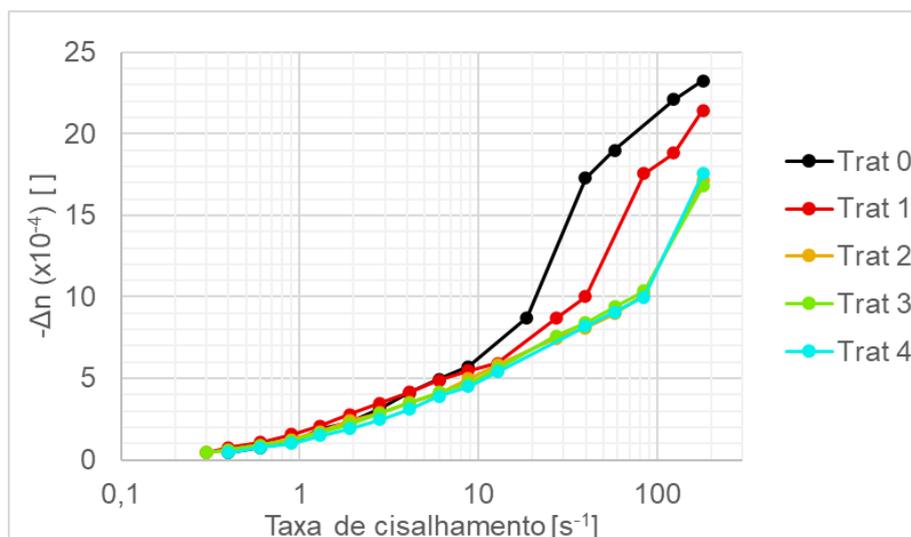


Figura 4.10 - Birrefringência de fluxo  $\Delta n$  em função da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  para tratamentos de desenroscagem do PS por cisalhamento sequenciais de 5 min a  $180 \text{ s}^{-1}$  e  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os valores de  $\Delta n$  a  $180 \text{ s}^{-1}$  e o tempo acumulado de tratamento dos gráficos da Figura 4.9 e da Figura 4.10 estão consolidados na Figura 4.11.

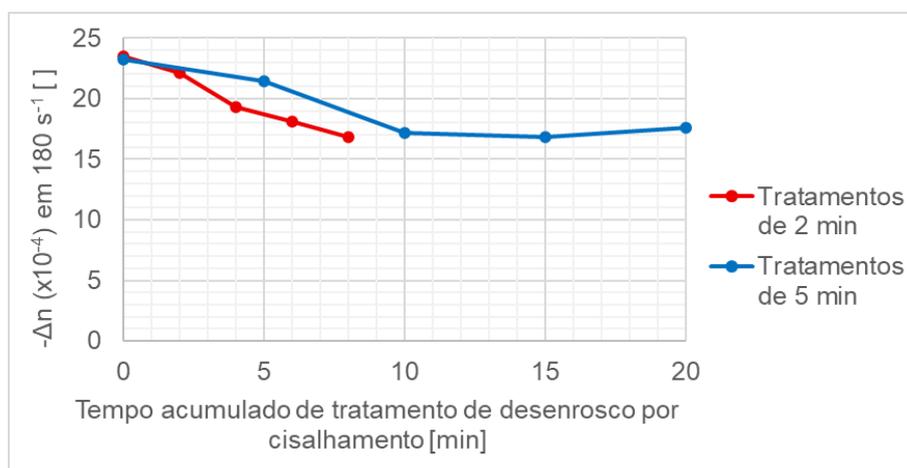


Figura 4.11 - Birrefringência de fluxo  $\Delta n$  a uma taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$  de  $180 \text{ s}^{-1}$  para tratamentos de desenroscagem por cisalhamento sequenciais de 2 e 5 min em função do tempo acumulado de aplicação de desenroscagem.

Observa-se uma rápida redução de  $-\Delta n$  até aproximadamente 8 min de tempo acumulado de tratamento. Após esse ponto, a taxa de redução de  $-\Delta n$

diminui, levando a uma estabilização. Sendo assim, pode-se inferir que o nível de enrosco reduz com o tempo acumulado de tratamento e, com o passar do tempo, a velocidade de desenrosco diminui até se estabilizar. Portanto, à medida que ocorre o desenrosco, as cadeias perdem a capacidade de se orientarem, o que resulta na redução da velocidade de desenrosco com o tempo acumulado de tratamento.

#### 4.6 Nível de orientação das cadeias em função da temperatura de cisalhamento

Curvas de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$  foram geradas para diferentes temperaturas com o objetivo de comparar o nível de orientação das cadeias. Os resultados estão apresentados na Figura 4.12.

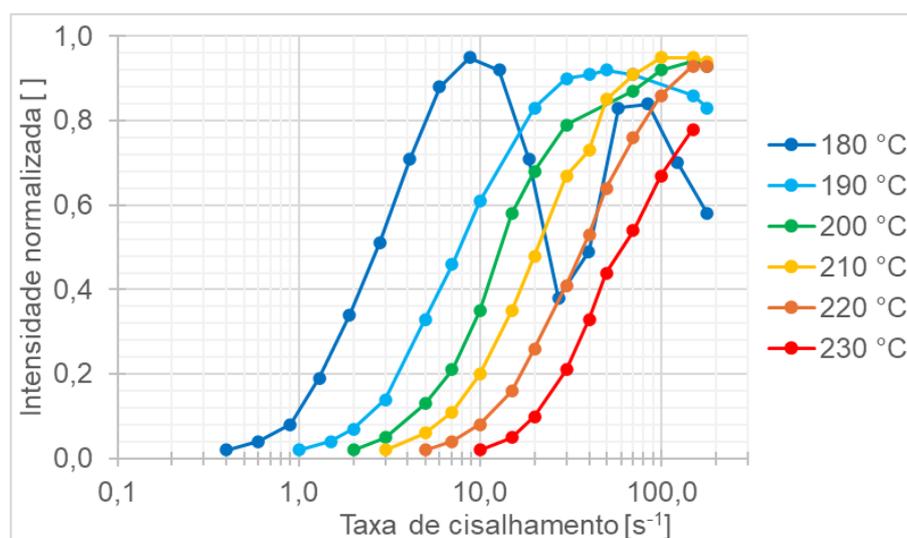


Figura 4.12 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$  para o PS em diferentes temperaturas sem tratamento de desenrosco por cisalhamento prévio.

Quanto maior é a temperatura de ensaio, mais à direita se desloca a curva de  $I_N$  em função da  $\dot{\gamma}$ , em direção a taxas de cisalhamento maiores. A menor  $\dot{\gamma}$  na qual  $I_N$  é diferente de zero também é deslocada para  $\dot{\gamma}$  maiores. Esses

resultados estão em concordância com a tendência também apresentada no estudo de Bernardo e coautores [71].

A Figura 4.13 apresenta os resultados após um tratamento de desenroscado por cisalhamento em  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $180\text{ s}^{-1}$  durante  $60\text{ min}$ . Da mesma forma, as curvas apresentam um deslocamento para a direita quanto maior é a temperatura de ensaio. Observa-se também que as curvas das amostras que foram submetidas a tratamento de desenroscado (Figura 4.13) estão deslocadas mais à direita que as curvas das amostras que não foram submetidas a tratamento prévio (Figura 4.12), o que demonstra o efeito do desenroscado, como observado anteriormente.

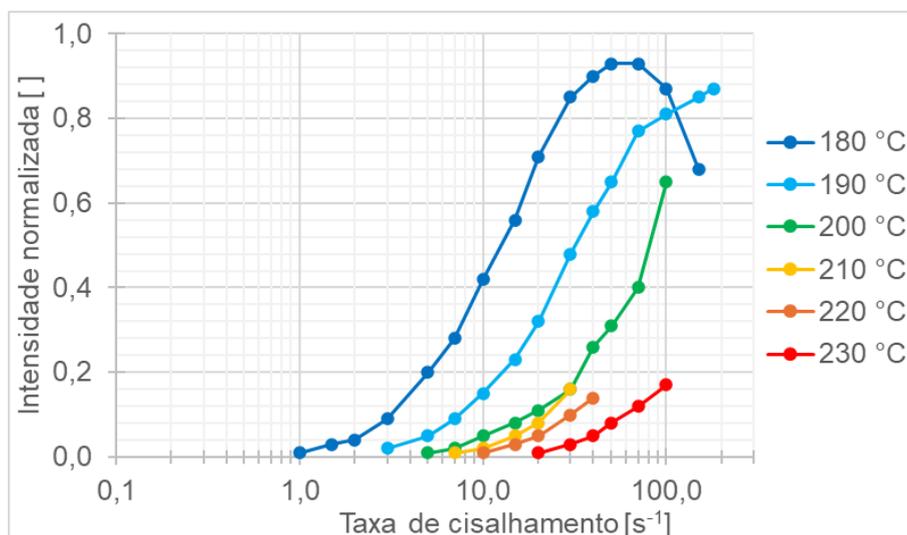


Figura 4.13 - Intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada normalizada  $I_N$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$  para o PS em diferentes temperaturas após tratamento de desenroscado por cisalhamento de  $60\text{ min}$  a  $180\text{ s}^{-1}$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A partir das curvas de  $I_N$  em função da  $\dot{\gamma}$ , foram calculados os valores de birrefringência de fluxo  $\Delta n$  em função da  $\dot{\gamma}$  em diferentes temperaturas para as amostras sem e com tratamento de desenroscado prévio. Estes resultados são apresentados na Figura 4.14 e na Figura 4.15, respectivamente.

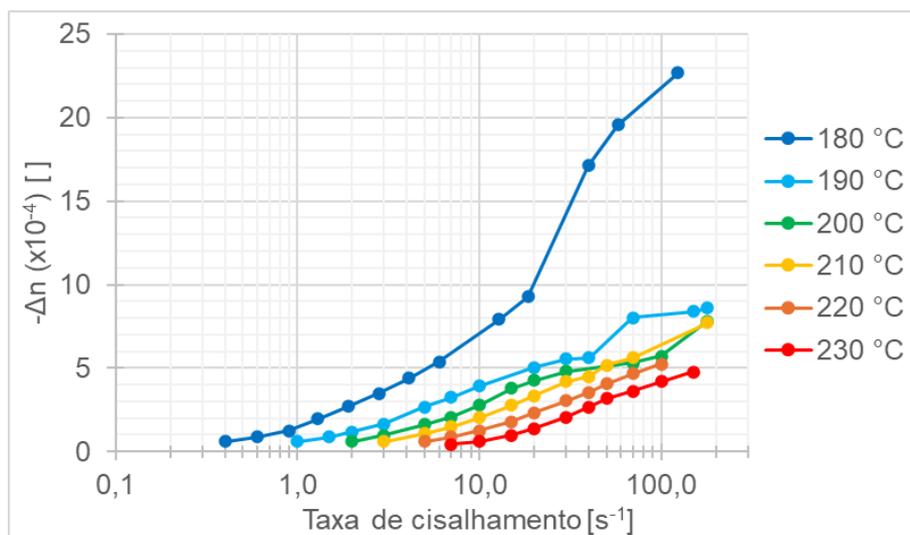


Figura 4.14 - Birrefringência de fluxo  $\Delta n$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$  para o PS em diferentes temperaturas sem tratamento de desenroscagem por cisalhamento prévio.

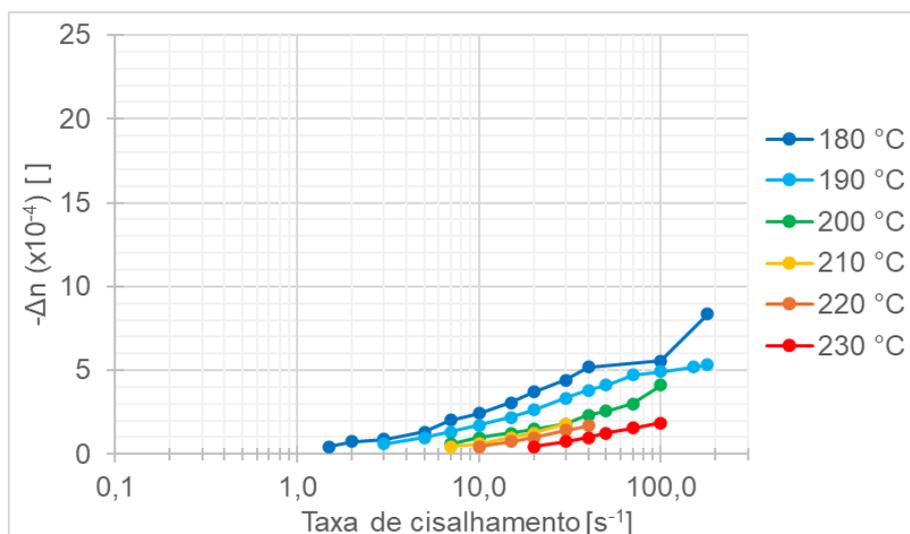


Figura 4.15 - Birrefringência de fluxo  $\Delta n$  em função da taxa de cisalhamento aplicada  $\dot{\gamma}$  para o PS em diferentes temperaturas após tratamento de desenroscagem por cisalhamento de  $60 \text{ min}$  a  $180 \text{ s}^{-1}$  e  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em ambos os casos,  $-\Delta n$  diminui com o aumento da temperatura, devido ao efeito de redução do tempo de relaxação médio. O tempo de relaxação médio das cadeias diminui com o aumento da temperatura. Isso significa que a  $\dot{\gamma}$  necessária para que a orientação supere o efeito de relaxação das cadeias

também aumenta. Ao comparar os dados das figuras, percebe-se que  $-\Delta n$  são menores após a aplicação do desenrosco. Isso indica que a capacidade das cadeias se orientarem diminui quando são ensaiadas em diferentes temperaturas após o tratamento de desenrosco.

A Figura 4.16 e a Figura 4.17 apresentam as retas de extrapolação de  $\Delta n$  a zero, utilizadas para a obtenção do tempo de relaxação médio  $\lambda_r$ , para as amostras sem tratamento prévio e submetidas ao tratamento prévio de desenrosco, respectivamente. As retas das amostras sem tratamento prévio (Figura 4.16) são praticamente paralelas entre si, de forma semelhante aos resultados obtidos por Bernardo e coautores [71]. Por outro lado, para as amostras submetidas ao tratamento prévio (Figura 4.17), as retas não são paralelas entre si.

Os valores obtidos para o tempo de relaxação médio  $\lambda_r$  em função do recíproco da temperatura são apresentados na Figura 4.18. O tempo de relaxação médio reduz com o aumento de temperatura, como esperado. Após o tratamento, o tempo de relaxação médio diminui, sendo este efeito mais acentuado em temperaturas menores.

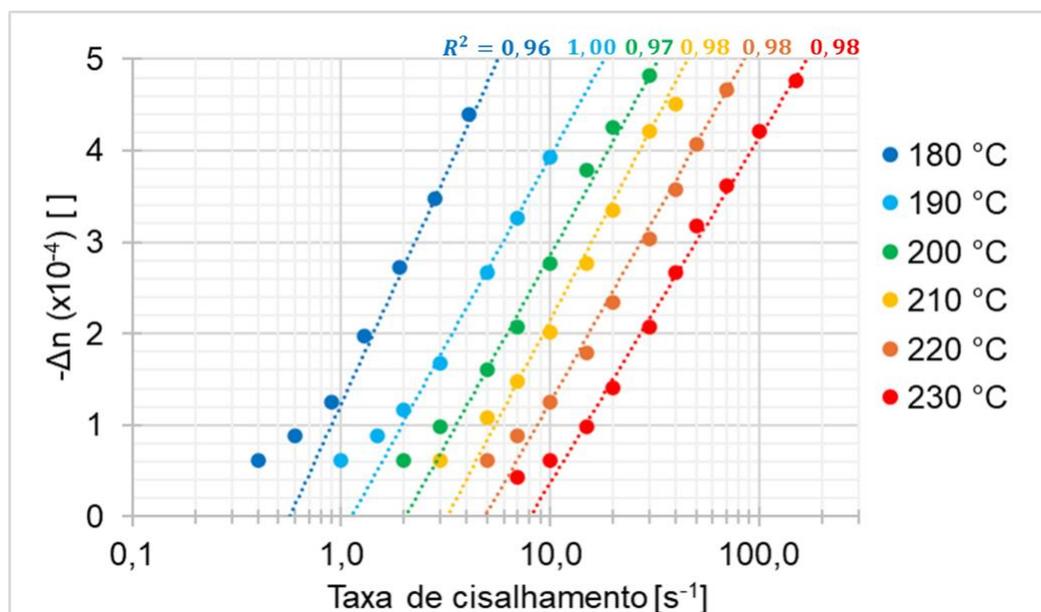


Figura 4.16 - Extrapolação da birrefringência de fluxo  $\Delta n$  a zero para obtenção do tempo de relaxação médio  $\lambda_r$  em diferentes temperaturas sem tratamento de desenrosco por cisalhamento.

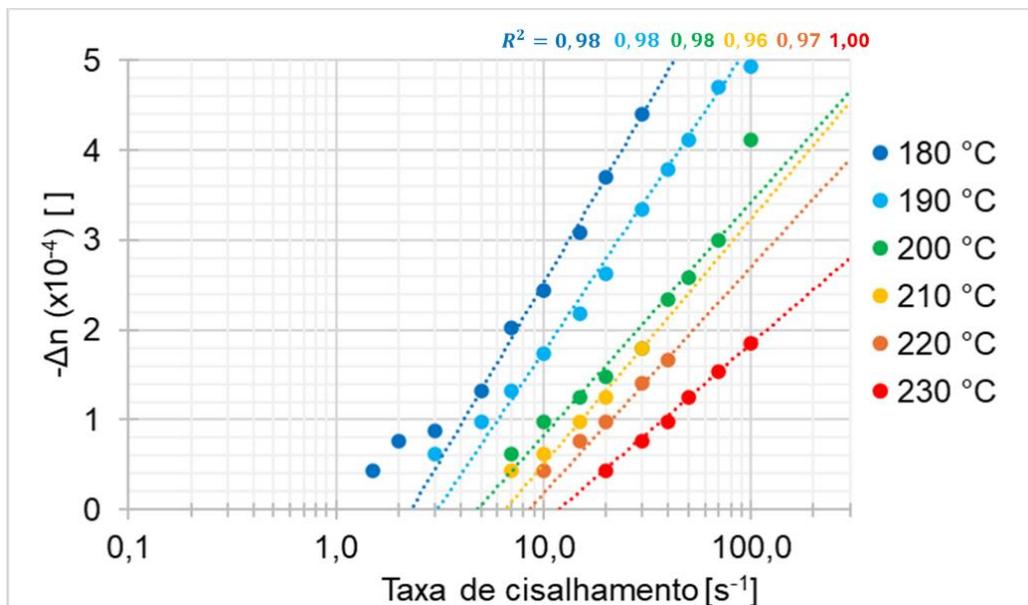


Figura 4.17 - Extrapolação da birrefringência de fluxo  $\Delta n$  a zero para obtenção do tempo de relaxação médio  $\lambda_r$  em diferentes temperaturas após tratamento de desenrosco por cisalhamento de 60 min a  $180s^{-1}$  e  $180^\circ C$ .

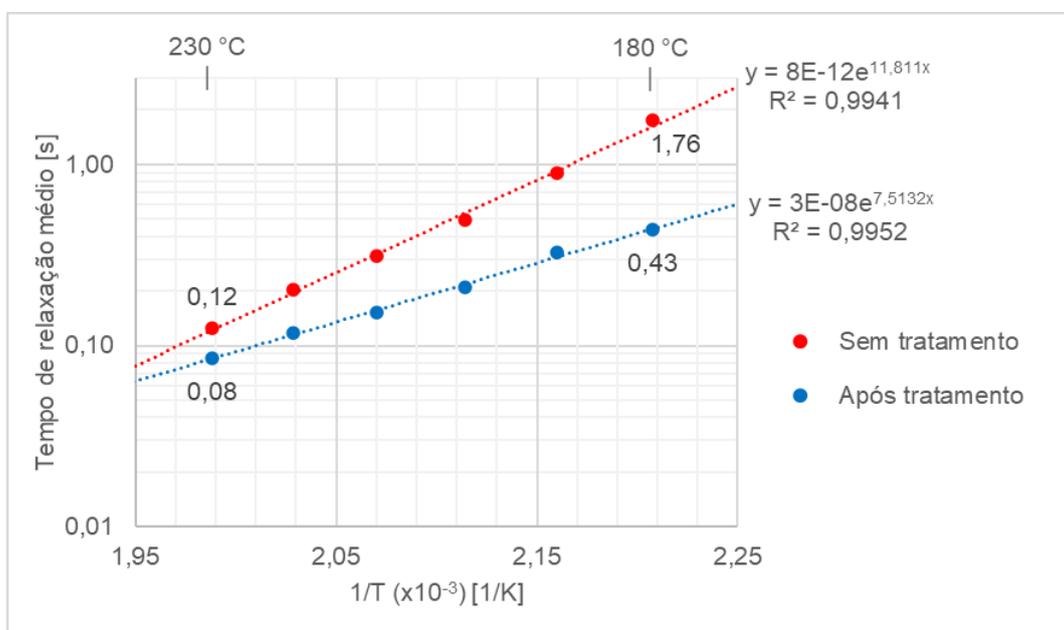


Figura 4.18 - Tempo de relaxação médio  $\lambda_r$  em função do recíproco da temperatura para amostras de PS sem e após tratamento de desenrosco por cisalhamento de 60 min a  $180s^{-1}$  e  $180^\circ C$ .



Noirez [32]. O nível menor de orientação dos segmentos de cadeia, por sua vez, reduz a capacidade das cadeias de se desenroscarem, pois estão em um estado mais relaxado. Dessa forma, a taxa de desenroscos diminui com o passar do tempo, levando à estabilização.

A taxa de desenroscos aumenta ao se aplicar taxas de cisalhamento maiores, pois a velocidade de reptação e a orientação serão maiores, em concordância com  $F_u$  [25]. Temperaturas maiores reduzem a taxa de desenroscos, pois os níveis de orientação serão menores devido ao menor tempo de relaxação médio das cadeias.

Com uma rápida supressão do cisalhamento, as cadeias se renovam de forma rápida e reversível. No entanto, o reenroscos ocorre de forma muito mais lenta, podendo ser considerado um efeito irreversível dentro da escala de tempo adotada neste trabalho, conforme também observado por Roy e Roland [34] e Ibar [35].

## 6 CONCLUSÕES

Foram realizadas análises de quantificação da birrefringência de fluxo sob condições controladas de fluxo de cisalhamento para um poliestireno puro homopolímero atático de elevada massa molar. Os experimentos foram realizados em um sistema de cisalhamento Cambridge Shearing System CSS450 acoplado a um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) e a um detector óptico para o acompanhamento da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada. Com este sistema reo-óptico, o nível de orientação e sua correlação com as dinâmicas de desenovelamento, desenroscos e reenovelamento das cadeias poliméricas foram analisados.

O aumento esperado no nível médio de orientação da cadeia polimérica com o aumento na taxa de cisalhamento aplicada, devido ao desenovelamento e desenroscos das cadeias, foi confirmado. Sob cisalhamento contínuo, o nível de orientação da cadeia diminui ao longo do tempo, associado ao desenroscos das cadeias. Esse fenômeno ocorre principalmente pelo afrouxamento dos enroscos mais próximos das extremidades da cadeia, permitindo que os segmentos terminais da cadeia livres se reenovelem. Sob cisalhamento, o desenroscos é irreversível, assumindo que o reenroscos é insignificante, enquanto o desenovelamento e o reenovelamento são reversíveis, dependendo do nível da taxa de cisalhamento aplicada. Um modelo foi proposto para representar esta dinâmica molecular.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar a metodologia desenvolvida para amostras de poliestireno com massas molares abaixo da massa molar crítica para enrosco.

Realizar procedimentos similares ao deste trabalho utilizando polímeros diferentes, principalmente com diferentes polarizabilidades, com massas molares acima e abaixo da massa molar crítica para enrosco. Comparar PE, PP e PS para comparar o efeito do grupo lateral e sua polaridade na birrefringência e nos níveis de enrosco.

Utilizar os conceitos apresentados neste trabalho para realizar experimentos em microscópio óptico de luz polarizada com reômetro acoplado para acompanhar simultaneamente a birrefringência e as propriedades reológicas.

Realizar medições de viscosidade através de reometria de placas paralelas em fluxo cisalhante contínuo em condições similares para permitir correlacionar as alterações na viscosidade com as alterações nos níveis de orientação das cadeias e dinâmicas de desenovelamento, desenrosco e reenovelamento deste trabalho.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. E. S. Bretas and M. A. D'Ávila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, 2nd ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- [2] A. Y. Malkin, *Rheology Fundamentals*. Canada: ChemTec, 1994.
- [3] F. A. Morrison, *Understanding Rheology*. New York: Oxford University Press, 2001.
- [4] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 4th ed. Bethlehem, Pennsylvania: JOHN WILEY & SONS, INC. PUBLICATION, 2006.
- [5] P. E. Rouse, "A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers," *J Chem Phys*, vol. 21, no. 7, pp. 1272–1280, Jul. 1953, doi: 10.1063/1.1699180.
- [6] F. Bueche, "Influence of Rate of Shear on the Apparent Viscosity of A—Dilute Polymer Solutions, and B—Bulk Polymers," *J Chem Phys*, vol. 22, no. 9, pp. 1570–1576, Sep. 1954, doi: 10.1063/1.1740460.
- [7] B. H. Zimm, "Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss," *J Chem Phys*, vol. 24, no. 2, pp. 269–278, Feb. 1956, doi: 10.1063/1.1742462.
- [8] W. L. Peticolas, "Introduction to the Molecular Viscoelastic Theory of Polymers and Its Applications," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 36, no. 5, pp. 1422–1458, Nov. 1963, doi: 10.5254/1.3539650.
- [9] W. W. Graessley, *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*. Evanston: Chemical Engineering and Materials Science Departments, Northwestern University, 1974.
- [10] S. V. Canevarolo, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2nd ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- [11] W. F. Busse, "The Physical Structure of Elastic Colloids," *J Phys Chem*, vol. 36, no. 12, pp. 2862–2879, Dec. 1932, doi: 10.1021/j150342a002.
- [12] L. R. G. Treloar, "Elastic Recovery and Plastic Flow in Raw Rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 13, no. 4, pp. 795–806, Dec. 1940, doi: 10.5254/1.3546559.

- [13] P. J. Flory, "Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber.," *Chem Rev*, vol. 35, no. 1, pp. 51–75, Aug. 1944, doi: 10.1021/cr60110a002.
- [14] R. Buchdahl, "Rheology of thermoplastic materials. I. Polystyrene," *J Colloid Sci*, vol. 3, no. 2, pp. 87–98, May 1948, doi: 10.1016/0095-8522(48)90060-9.
- [15] L. E. Nielsen and R. Buchdahl, "Viscoelastic and Photoelastic Properties of Polystyrene above Its Softening Temperature," *J Chem Phys*, vol. 17, no. 9, pp. 839–840, Sep. 1949, doi: 10.1063/1.1747411.
- [16] F. Bueche, "Viscosity, Self-Diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers," *J Chem Phys*, vol. 20, no. 12, pp. 1959–1964, Dec. 1952, doi: 10.1063/1.1700349.
- [17] F. Bueche, "Viscosity of Polymers in Concentrated Solution," *J Chem Phys*, vol. 25, no. 3, pp. 599–600, Sep. 1956, doi: 10.1063/1.1742998.
- [18] G. C. Berry and T. Fox, "The viscosity of polymers and their concentrated solutions," *Advances in Polymer Science*, vol. 5/3, 1968, doi: 10.1007/BFb0050985.
- [19] S. Onogi, T. Masuda, and K. Kitagawa, "Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. I. Dynamic Viscoelasticity of Narrow-Distribution Polystyrenes," *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 109–116, Mar. 1970, doi: 10.1021/ma60014a001.
- [20] J. M. Dealy, D. J. Read, and R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*, 2nd ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2018.
- [21] P. G. de Gennes, "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles," *J Chem Phys*, vol. 55, no. 2, pp. 572–579, Jul. 1971, doi: 10.1063/1.1675789.
- [22] M. Tirrell, "Polymer Self-Diffusion in Entangled Systems," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 57, no. 3, pp. 523–556, Jul. 1984, doi: 10.5254/1.3536019.

- [23] M. Doi and S. F. Edwards, "Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4.—Rheological properties," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 75, no. 0, pp. 38–54, 1979, doi: 10.1039/F29797500038.
- [24] M. Doi and S. F. Edwards, "Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3.—The constitutive equation," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 74, no. 0, pp. 1818–1832, 1978, doi: 10.1039/F29787401818.
- [25] J. Fu, Y. Wang, K. Shen, Q. Fu, and J. Zhang, "Insight into shear-induced modification for improving processability of polymers: Effect of shear rate on the evolution of entanglement state," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 57, no. 10, pp. 598–606, May 2019, doi: 10.1002/polb.24816.
- [26] J. P. Ibar, "Processing Polymer Melts under Rheo-Fluidification Flow Conditions, Part 1: Boosting Shear-Thinning by Adding Low Frequency Nonlinear Vibration to Induce Strain Softening," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 52, no. 3, pp. 407–441, Mar. 2013, doi: 10.1080/00222348.2012.711999.
- [27] J. P. Ibar, "Processing Polymer Melts under Rheo-Fluidification Flow Conditions, Part 2: Simple Flow Simulations," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 52, no. 3, pp. 442–461, Mar. 2013, doi: 10.1080/00222348.2012.712004.
- [28] Y. Wang *et al.*, "Efficient disentanglement of polycarbonate melts under complex shear field," *Polymer (Guildf)*, vol. 201, p. 122610, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122610.
- [29] P. Tapadia and S.-Q. Wang, "Nonlinear Flow Behavior of Entangled Polymer Solutions: Yieldlike Entanglement–Disentanglement Transition," *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9083–9095, Nov. 2004, doi: 10.1021/ma0490855.
- [30] K. Li and G. Matsuba, "Effects of relaxation time and zero shear viscosity on structural evolution of linear low-density polyethylene in shear flow," *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 13, Apr. 2018, doi: 10.1002/app.46053.
- [31] H. Watanabe, T. Kanaya, and Y. Takahashi, "Rheo-SANS behavior of entangled polymer chains with local label under fast shear flow," Tokyo, 2007.

- [32] L. Noirez, H. Mendil-Jakani, and P. Baroni, "New Light on Old Wisdoms on Molten Polymers: Conformation, Slippage and Shear Banding in Sheared Entangled and Unentangled Melts," *Macromol Rapid Commun*, vol. 30, no. 20, pp. 1709–1714, Oct. 2009, doi: 10.1002/marc.200900331.
- [33] Z. Wang *et al.*, "Fingerprinting Molecular Relaxation in Deformed Polymers," *Phys Rev X*, vol. 7, no. 3, p. 031003, Jul. 2017, doi: 10.1103/PhysRevX.7.031003.
- [34] D. Roy and C. M. Roland, "Reentanglement Kinetics in Polyisobutylene," *Macromolecules*, vol. 46, no. 23, pp. 9403–9408, Dec. 2013, doi: 10.1021/ma402074b.
- [35] J. P. Ibar, "Trouble with Polymer Physics: Development of 'Sustained Orientation' Contradicts the Current Understanding of the Liquid State of Polymers," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 54, no. 6, pp. 722–748, Jun. 2015, doi: 10.1080/00222348.2015.1037209.
- [36] J. P. Wool, *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. Munich: Hanser, 1995.
- [37] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [38] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentos de Física - Óptica e Física Moderna*, 8th ed. New Jersey: LTC Editora, 2009.
- [39] J. T. Shipman, J. D. Wilson, C. A. Higgins Jr, and B. Lou, *An Introduction to Physical Science*, 15th ed. Boston: CENGAGE, 2021.
- [40] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*. New York, 1999.
- [41] Z. Zhang, P. Zhao, P. Lin, and F. Sun, "Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications," *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 14, pp. 4893–4896, 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.035.
- [42] R. L. Vasconcelos, "Caracterização em Tempo Real da Birrefringência de Forma do Sistema PS/PP por Técnica Reo-Óptica," UFSCar, 2019.
- [43] E. Hecht, *Optics*, 4th ed. San Francisco: Addison Wesley, 2002.
- [44] G. H. Meeten, *Optical Properties of Polymers*. New York: ELSEVIER APPLIED SCIENCE, 1989.

- [45] J. L. S. Wales, *The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts*. Rotterdam: Delft University Press, 1976.
- [46] I. M. Ward, *Structure and Properties of Oriented Polymers*, 2nd ed. London: SpringerScience+Business Media Dordrecht, 1997.
- [47] H. Janeschitz-Kriegl, *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983.
- [48] D. B. Murphy, K. R. Spring, T. J. Fellers, and M. W. Davidson, "Principles of Birefringence." Accessed: Feb. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/principles-of-birefringence>
- [49] J. Silva and S. V. Canevarolo, "Form birefringence and turbidity of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends in slit dies and planar contractions," *J Appl Polym Sci*, vol. 133, no. 41, Nov. 2016, doi: 10.1002/app.44066.
- [50] A. S. Lodge, "Variation of flow birefringence with stress," *Nature*, vol. 176, pp. 838–839, 1955.
- [51] A. S. Lodge, "A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 52, pp. 120–130, 1956.
- [52] F. H. Gortemaker, "A flow birefringence study of stress in sheared polymer melts," Technische Hogeschool Delft, Delft, 1976.
- [53] J. W. M. Noordermeera, "Flow birefringence study of polymer conformation," Technische Hogeschool Delft, Delft, 1974.
- [54] J. A. van Aken, "Birefringence and Stress in Polymer Melts Under Shear and Extension," Technische Hogeschool Delft, Delft, 1981.
- [55] G. G. Fuller and L. G. Leal, "Flow birefringence of concentrated polymer solutions in two-dimensional flows," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 4, pp. 557–587, Apr. 1981, doi: 10.1002/pol.1981.180190402.
- [56] P. L. Frattini and G. G. Fuller, "Note: A Note on Phase-Modulated Flow Birefringence: A Promising Rheo-Optical Method," *J Rheol (N Y N Y)*, vol. 28, no. 1, pp. 61–70, Feb. 1984, doi: 10.1122/1.549768.

- [57] B. E. Zebrowski and G. G. Fuller, "Rheo-optical studies of concentrated polystyrene solutions subjected to transient simple shear flow," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 23, no. 3, pp. 575–589, Mar. 1985, doi: 10.1002/pol.1985.180230313.
- [58] T. J. A. Mélo and S. V. Canevarolo, "An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion," *Polym Eng Sci*, vol. 42, no. 1, pp. 170–181, 2002, doi: 10.1002/pen.10938.
- [59] L. Zborowski and S. V. Canevarolo, "In-line turbidity monitoring of the second phase droplets deformation during extrusion," *Polym Eng Sci*, vol. 53, no. 11, pp. 2422–2428, Nov. 2013, doi: 10.1002/pen.23490.
- [60] L. A. Pinheiro, G. Hu, L. A. Pessan, and S. V. Canevarolo, "In-line measurements of the morphological parameters of PP/PA6 blends during extrusion in the transient mode".
- [61] J. Silva, A. C. Santos, and S. V. Canevarolo, "In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics," *Polym Test*, vol. 41, pp. 63–72, 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.10.007.
- [62] L. A. Bicalho, J. M. J. da Silva, J. A. Covas, and S. V. Canevarolo, "Real-time thermo-optical analysis of polymer samples by quantitative polarized optical microscopy," *J Therm Anal Calorim*, vol. 130, no. 3, pp. 2093–2103, 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6714-5.
- [63] F. O. C. Bernardo, J. M. Silva, and S. V. Canevarolo, "Dispersed particle size characterization by in-line turbidimetry during polymer extrusion," *Polym Test*, vol. 70, no. August, pp. 449–457, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.08.005.
- [64] F. O. C. Bernardo, J. A. Covas, and S. V. Canevarolo, "On-Line Optical Monitoring of the Mixing Performance in Co-Rotating Twin-Screw Extruders," *Polymers (Basel)*, vol. 14, p. 1152, 2022.
- [65] K. Soares, A. M. Da Cunha Santos, and S. V. Canevarolo, "In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion," *Polym Test*, vol. 30, no. 8, pp. 848–855, 2011, doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.08.007.

- [66] R. L. Vasconcelos and S. V. Canevarolo, "Rheo-optical characterization of dilute polymer mixtures under shear flow," *Polym Test*, vol. 90, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106737.
- [67] Innova, "FICHA TÉCNICA - GPPS N 2560." Accessed: Feb. 07, 2023. [Online]. Available: [https://innova.com.br/wp-content/uploads/2022/03/GPPS-N-2560\\_Rev.-04-Jan-2022.pdf](https://innova.com.br/wp-content/uploads/2022/03/GPPS-N-2560_Rev.-04-Jan-2022.pdf)
- [68] Y. Okada, O. Urakawa, and T. Inoue, "Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule," *Polym J*, vol. 48, no. 11, pp. 1073–1078, 2016, doi: 10.1038/pj.2016.74.
- [69] Linkam Scientific Instruments, *CSS450 Optical Rheology System: User Guide*. 2013.
- [70] M. W. Davidson, "The Berek Compensator," The Berek Compensator.
- [71] F. O. C. Bernardo, "Caracterização óptica on-line das misturas dispersiva e distributiva na extrusão dupla rosca," Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, 2022.