

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

PREVISÃO DO POSICIONAMENTO DE PARTÍCULAS DE NANOSÍLICA
NUMA BLENDAS POLIMÉRICAS IMISCÍVEIS E COMPROVAÇÃO VIA
TURBIDIMETRIA

Luis Henrique Balista Johansen

São Carlos
2016

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

PREVISÃO DO POSICIONAMENTO DE PARTÍCULAS DE NANOSÍLICA
NUMA BLENDAS POLIMÉRICAS IMISCÍVELS E COMPROVAÇÃO VIA
TURBIDIMETRIA

Luis Henrique Balista Johansen

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. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Coorientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

J65p Johansen, Luis Henrique Balista
Previsão do posicionamento de partículas de
nanosílica numa blenda polimérica imiscível e
comprovação via turbidimetria / Luis Henrique Balista
Johansen. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
88 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Turbidez. 2. Blendas poliméricas. 3.
Morfologia. 4. Nanopartículas. I. Título.

DEDICATÓRIA

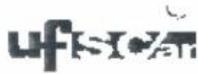
Dedico este trabalho aos meus pais **Arnaldo José Johansen** e **Rozangela Aparecida Balista Johansen** pelos ensinamentos, incentivos e apoio incondicional. Palavras dificilmente expressarão minha gratidão por tudo o que vocês representam, meus verdadeiros mestres.

A minha namorada **Flavia Barone de Oliveira** que nos momentos alegres e tristes está sempre ao meu lado, compartilhando dos mesmos sentimentos e sonhos.

Também dedico a todos meus familiares que de alguma maneira torceram para que um dia chegasse a este momento.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2013.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luis Henrique Balista Johansen, realizada em 07/03/2016:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Profa. Dra. Rosário Elida Suman Bretas
UFSCar

Profa. Dra. Ana Rita Morales
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Sebastião V. Canevarolo Jr. pelos ensinamentos, amizade e conselhos aos quais levarei para a vida.

Ao meu coorientador Professor Leonardo B. Canto pelos ensinamentos, presença e preocupação na transmissão dos conhecimentos.

Aos amigos que conquistei nesta jornada: Adillys Santos, Thiago Manha, Luciana Assumpção, Jorge Silva e mais recentemente Germán Gómez e Felipe Bernardo, pelas discussões, troca de conhecimentos e risadas.

Aos técnicos, Oswaldo, Osvaldinho, Lourival e Fernando que sempre estiveram me auxiliando na operação de equipamentos ou até mesmo consertando um equipamento com urgência para não prejudicar nossos cronogramas.

Ao Marcelo, Fernando e Geraldo, figuras importantes para que as nossas necessidades administrativas junto ao PPGCEM sejam cumpridas.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos

RESUMO

O comportamento óptico de sistemas poliméricos contendo nanopartículas foi estudado com o intuito de se promover uma rápida localização das nanopartículas nas diferentes fases e na interface de uma blenda polimérica imiscível através da microscopia óptica. Os sistemas foram elaborados levando-se em consideração requisitos microrreológicos e óticos. A morfologia escolhida neste estudo foi a de matriz/fase dispersa, com o tamanho da partícula dispersa na ordem do comprimento de onda luz visível. Poliestireno e policarbonato foram escolhidos de acordo os parâmetros previamente estabelecidos, formando blendas PS/PC com composição 95/5. Nanosílicas, hidrofílica e hidrofóbica, foram escolhidas como nanopartículas, as quais foram adicionadas às blendas nos teores de 0,5% e 1%. O processo de mistura das blendas no estado fundido possibilitou a movimentação das nanopartículas para a fase dispersa, matriz e interface, dependendo do tipo de sílica utilizada. A morfologia e localização das nanopartículas foram confirmadas via microscopia eletrônica de transmissão. O espalhamento de luz foi medido via a intensidade normalizada de luz transmitida com relação à temperatura, passando pelas Tg's das fases poliméricas. As blendas PS/PC apresentaram aumento do nível de espalhamento de luz, seguindo um formato sigmoidal no intervalo de temperatura entre Tg's do poliestireno e do policarbonato. A adição de nanosílica formando o sistema PS/PC/nanosílica reduziu consideravelmente o nível de espalhamento de luz, especificamente acima da Tg da fase matriz de PS. O emprego de nanosílica hidrofílica não apresentou o fenômeno de histerese durante os ciclos de aquecimento-resfriamento. Este tipo de sílica permanece em grande parte retida na fase minoritária PC, pouco interferindo no espalhamento de luz. De forma diferente, com o emprego da nanosílica hidrofóbica, notou-se a ocorrência de histerese entre os ciclos de aquecimento e resfriamento. A presença da nanosílica hidrofóbica na interface PS/PC interferiu na intensidade do espalhamento de luz, sendo possível determinar sua localização na blenda. O sistema proposto permite um controle rápido do processo de mistura, melhorando assim a ação efetiva das nanopartículas nas propriedades finais dos sistemas de poliméricos

PREDICTION OF NANOSILICA PARTICLES LOCATION INSIDE AN IMMISCIBLE POLYMER BLEND AND TURBIDIMETRY VALIDATION

ABSTRACT

The optical behavior of polymer systems with nanoparticles was studied in order to quickly assess the location of the nanoparticles in the immiscible polymer blend phases and interface using optical microscopy. The systems were designed taking into consideration microrheological and optical requirements.

The morphology was a droplet-matrix phase, with particle size in the range of the visible light. Polystyrene and polycarbonate were chosen according to the parameters previously established, forming blends PS/PC with 95/5 %wt. Hydrophobic and hydrophilic silicas were chosen as nanoparticles, which were added to the blends in amounts of 0,5% and 1%. The melt blending procedure helped to set the nanoparticles at specific locations including within the dispersed phase, matrix phase and interphase. The morphology and the location of the nanoparticle were confirmed via transmission electron microscopy. The light scattering was measured via the normalized transmitted light intensity over temperature, overpassing the T_g of the two polymeric component. The PS/PC blends showed an increase in the light scattering, following a sigmoidal shape, in the temperature range of PS and PC T_g 's.

The addition of the nanosilica forming PS/PC/Nanosilica systems greatly reduces the light scattering, particularly above the T_g of the PS phase. The use of hydrophilic nanosilica does not show any hysteresis upon comparing data from heating and cooling cycles. This type of silica stays mainly trapped within the PC particle, little interfering with the light scattering. On the other hand using hydrophobic nanosilica a clear hysteresis between heating and cooling portions is observed. The presence of the hydrophobic silica, located at the PS/PC interphase, interfere with the light scattering intensity at this interface, and can be used to identify its presence. The proposed procedure can be used to fast control the mixing process, thus improving the effective action of the nanoparticles in the final properties of the polymer systems.

PUBLICAÇÕES

Manuscrito submetido

Development of an Immiscible Polymer/Polymer/Nanoparticle System to Assess the Location of Nanoparticles by Quantitative Optical Microscopy" para publicação na revista **International Polymer Processing**, com edição especial relativa à Conferência Internacional para celebrar o aniversário de 70 anos do Prof. Dr. Giuseppe Titomanlio - GT70, 15 -17 de Outubro de 2015.

Anais de eventos nacionais

JOHANSEN, L.H.B, CANTO, L. B., CANEVAROLO, S.V. Desenvolvimento de Metodologia para localização de nanopartículas na interface polímero/polímero via microscopia óptica. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 18 a 22 de Outubro, 2015.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Gerais.....	4
1.2.2 Específicos.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Blendas Poliméricas.....	7
2.1.1 Aspectos Gerais.....	7
2.1.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas Imiscíveis.....	8
2.1.3 Compatibilização de Blendas Poliméricas.....	15
2.2 Extrusão de Blendas Poliméricas.....	24
2.2.1 Formação da morfologia de fases.....	24
2.3 Interação da luz com a matéria.....	27
2.3.1 Fenômeno de reflexão, absorção e espalhamento da luz.....	27
2.3.2 Turbidez.....	28
2.3.3 Teoria de Mie.....	30

2.3.4 Espalhamento Único e Múltiplo da Luz.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Fluxograma.....	35
3.2 Materiais e Sistemas Modelos	35
3.3 Processamento das Blendas	42
3.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
3.5 Caracterização por Microscopia Óptica	44
3.5.1 Sistema de detecção (LDR).....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Definição das Razões de Torque dos Polímeros e da Temperatura de Processamento das Blendas	47
4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
4.3 Microscopia Óptica	52
4.3.1 Polímeros Puros e Blendas Poliméricas.....	52
4.3.2 Concentrados PC/Sílica.....	61
5 CONCLUSÕES.....	67
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
APÊNDICE A.....	79
APÊNDICE B.....	81
APÊNDICE C.....	83
APÊNDICE D.....	85
APÊNDICE E.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática idealizada dos três sistemas poliméricos modelos com diferentes padrões de espalhamento de luz visível. (a) Blenda polimérica imiscível sem nanosílica com características óticas que resultam em baixíssimo nível de espalhamento de luz. (b) Blenda polimérica imiscível com nanosílica dentro da fase dispersa com características óticas que resultam em baixo nível de espalhamento de luz. (c) Blenda polimérica imiscível com nanosílica na superfície da fase dispersa com características óticas que resultam em alto nível de espalhamento de luz e (d) Blenda polimérica imiscível com nanosílica dispersa na matriz com características óticas que resultam em baixo nível de espalhamento de luz.	3
Figura 2.1 - Comportamento do número capilar crítico em função da razão de viscosidades para fluidos Newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante e extensional. Adaptado de [25].....	10
Figura 2. 2 - Partícula sendo deformada sob ação de fluxo cisalhante simples (a) e extensional (b). [27]	11
Figura 2.3 - Instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila constituída de um fluido Newtoniano. [27].....	12
Figura 2.4 - Diâmetro numérico médio (d_n) e volumétrico médio (d_v) em função da taxa de alimentação (Q) de blendas PP/EVA (80/20) processadas em extrusora de rosca dupla em função do tempo de residência, mostrando a cinética de aglomeração durante a mistura. [2].....	14
Figura 2.5 - Compatibilização de uma blenda polimérica imiscível empregando copolímeros em bloco (a) e enxertados (b). [33].....	16
Figura 2. 6 - Representação esquemática do abaixamento da tensão interfacial em blendas poliméricas imiscíveis mostrando o deslocamento das moléculas poliméricas do compatibilizante para as extremidades da partícula sob ação de fluxo extensional (a) e cisalhante (b) com conseqüente quebra da partícula pelo mecanismo denominado tip streaming (c). [34].....	17
Figura 2.7 - Representação esquemática do processo de inibição da coalescência de partículas de fase dispersa de blendas poliméricas imiscíveis	

como resultado da presença das moléculas do compatibilizante na interface resultando em imobilização interfacial (a) e repulsão elástica (b). [34]	17
Figura 2.8 - Representação esquemática de emulsões de óleo em água estabilizada por surfactante (a) e por partícula sólida (Pickering Emulsion) (b).	19
Figura 2.9 - Estabilização de emulsões por meio de partículas sólidas com características superficiais distintas.	20
Figura 2.10 - Representação esquemática da evolução temporal da morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis de dois componentes em função da temperatura de processo (T), fração volumétrica (Φ) e das viscosidades (η) dos polímeros. [39,40].....	26
Figura 2.11 - Evolução da morfologia de uma blenda imiscível ao longo do comprimento do barril de uma extrusora de rosca dupla. Adaptado da referência [42].....	26
Figura 2.12 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão, absorção e espalhamento de luz em virtude da interação com a matéria.	28
Figura 2.13 - Feixe luminoso incidente em um conjunto de partículas delimitadas em uma região de espessura z.	29
Figura 2.14 - Espalhamento elástico da luz gerada por uma partícula esférica. [45]	31
Figura 2.15 - Gráfico de Turbidez específica em função do diâmetro de partícula de fase dispersa. O valor de m na equação de turbidez específica é definido como a razão entre o índice de refração da partícula pelo índice de refração da matriz. [43].....	32
Figura 3. 1- Fluxograma experimental.....	35
Figura 3.2 - Curva de tamanho da partícula da fase dispersa da blenda PS/PC 95/5 em função da razão de viscosidades dos polímeros, a temperatura de 240°C. A região hachurada simboliza a região almejada pelo autor, como sendo a ideal para se alcançar partículas fase dispersa na região da radiação visível, que possibilita um maior nível de espalhamento.	38
Figura 3.3 – Simulação da variação dos índices de refração com a temperatura para alguns polímeros selecionados até os valores de suas respectivas Tg's. 's.	

Dados foram extrapolados (linhas pontilhadas) até 260° empregando um coeficiente dn/dT levemente distinto do anterior decorrente da maior mobilidade ao passar por T_g . Os dados referentes à Sílica foram considerados constantes.

.....	40
Figura 3.4 - a) conjunto formado pelo 1) Microscópio Leica DMRXP, 2) placas de aquecimento CSS450 e 3) fotodetectores, e b) detalhe dos dois fotoresistores um para análise de Turbidez e outro para Birrefringência.	45
Figura 3.5 - Ilustração de um fotoresistor (LDR) de sulfeto de Cádmio.	46
Figura 4.1 - Amostra da blenda PS/PC/Sílica hidrofílica (95/4/1) processada em reômetro de torque à 210°C e a 240°C , 100 rpm por 10 minutos.	48
Figura 4.2 - Micrografias obtidas por MET da blenda PS/PC/Sílica com composição 95/4/1 com sílica hidrofílica (a) e hidrofóbica (b).	50
Figura 4.3 - Intensidade normalizada de luz transmitida como função da temperatura para: a) PS e PC puros; b) blendas PS/PC com 1, 5 e 10% em peso de PC. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polímeros puros.	53
Figura 4.4 - Estimativa da variação do índice de refração (n) com a temperatura para os polímeros puros PS e PC.	56
Figura 4.5 - Variação do coeficiente termo-óptico $m=n_{PC}/n_{PS}$ em função da temperatura, com comportamento sigmoidal decrescente semelhante ao observados nas blendas PS/PC.	57
Figura 4.6 - Curvas de intensidade normalizada de luz transmitida em função da temperatura para as blendas contendo nanosílica, a) PS/PC/Sílica (hl-) 95/4,5/0,5, (b) PS/PC/Sílica (hb-) 95/4,5/0,5, (c) PS/PC/Sílica (hl-) 95/4/1 e (d) PS/PC/Sílica (hb-) 95/4/1. A curva referente à blenda PS/PC 95/5 foi adicionada como referência para comparação.	59
Figura 4.7 - Intensidade normalizada de luz transmitida para os concentrados de PC/Sílica hidrofílica e hidrofóbica nas proporções em peso de PC/Sílica a) 80/20 e b) 90/10.	62
Figura 4.8 - Intensidade normalizada de luz transmitida em função da temperatura para amostras puras de PS e PC produzidas via evaporação de solvente (casting).	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades das nanosílicas empregadas neste estudo.	36
Tabela 2 - Coeficiente de variação do índice de refração e de tensão superficial com a temperatura. [50-52].....	39
Tabela 3 - Posicionamento de partículas de nanosílica hidrofílica e hidrofóbica numa blenda imiscível em função da temperatura.....	41
Tabela 4 - Propriedades dos polímeros selecionados para elaboração da blenda modelo. [49].....	42
Tabela 5 – Razão de torque obtida no reômetro de torque em diferentes temperaturas.....	47

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a – raio de partícula

B - energia de interação para mistura de componentes.

C_{ext} - seção transversal de espalhamento

C_{vol} - fração volumétrica das partículas esféricas

Ca_{crit} – número capilar crítico

d_n - diâmetro numérico médio

d_v - diâmetro volumétrico médio

d_{Serpe} – diâmetro de partícula de acordo com o modelo de Serpe.

d_{Wu} - diâmetro de partícula de acordo com o modelo de Wu.

DTR – distribuição de tempo de residência

E – campo elétrico

ENR - borracha natural epoxidada

h - espessura do sistema

HIPS – poliestireno de alto impacto

I_0 - intensidade total incidente

k_0 - número de onda de radiação eletromagnética em meio livre de partículas.

k - constante de Boltzmann

MO – microscópio óptico

MET – microscópio eletrônico de transmissão

N - número de partículas espalhadoras por unidade de volume

NBR - borracha nitrílica

η_d - viscosidade da fase dispersa

η_m - viscosidade da matriz

η_r – razão de viscosidade

ABS – copolímero de acrilonitrila – butadieno - estireno

EPR – borracha de etileno propileno

PA 6 – poliamida 6

PBT - politereftalato de butileno

PET – polieitleno tereftalato

PC – policarbonato

PE – polietileno

PP – polipropileno

PS – poliestireno

Q – vazão mássica

R_0 - raio inicial da fibrila estável

\bar{R} - raio médio da fibrila

R - constante dos gases

T – temperatura

T_{cf} - temperatura crítica para fluxo

T_m – temperatura de fusão

t - caminho óptico do feixe luminoso

ΔG_m – energia livre de mistura

ΔH_m – entalpia de mistura

ΔS_m – entropia de mistura

Ω - número de maneiras de se posicionar moléculas dentro de um reticulado.

ϕ – fração molar

ϕ – fração volumétrica

χ'_{12} - parâmetro de interação Flory-Huggins

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

Γ - energia interfacial

γ - tensão superficial

Θ_w – ângulo de molhamento

ϕ_D - fração volumétrica das partículas com diâmetro D.

λ – comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O campo de blendas poliméricas tem recebido bastante atenção nos últimos dez anos por se configurar uma alternativa ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos pelas rotas tradicionais de síntese. Contudo, grande parte dos pares poliméricos é imiscível, resultando na segregação de fases, cuja morfologia de fases é dependente de parâmetros como razão de viscosidade, tensão interfacial, taxa de cisalhamento [1], tempo de residência [2], e presença de compatibilizantes [3]. As propriedades finais são fortemente influenciadas pela morfologia de fases (formato e tamanho) como também pelas propriedades de cada polímero da blenda.

Blendas poliméricas imiscíveis modificadas com nanopartículas inorgânicas vêm atraindo a atenção de diversos pesquisadores nos últimos anos. As propriedades finais destes sistemas são governadas não somente pela morfologia de fases, mas também pela localização das nanopartículas na blenda. Alguns exemplos são materiais poliméricos com melhora nas propriedades de barreira com baixo limite de percolação decorrente da dispersão seletiva das nanopartículas em uma determinada fase de uma blenda com morfologia de fases co-contínua. Nanotubos de carbono podem ser empregados para respostas elétricas [4-6] ou argilas [7] para a melhora das propriedades de barreira. Outro exemplo é o da estabilização da morfologia de fases de blendas poliméricas (gota-matriz ou co-contínua) por meio da dispersão seletiva das nanopartículas como sílica [8-13] ou argila [13-16] na interface das fases poliméricas envolvidas.

Os primeiros estudos que retratam o emprego de nanopartículas como estabilizantes interfaciais foram conduzidos por Ramsden [17] e Pickering [18], em emulsões (fluidos Newtonianos de baixa viscosidade). Os pesquisadores notaram que emulsões de óleo/água tinham uma melhora em sua estabilidade à coalescência pelo emprego de partículas coloidais com tamanhos da ordem de 1nm a 1µm. Estes sistemas ficaram conhecidos como *Pickering Emulsions*.

Os mecanismos envolvidos no processo de estabilização da fase minoritária ainda são tópicos de discussão entre os pesquisadores. Entretanto, há consenso no fato que a supressão da coalescência ocorre mediante posicionamento das nanopartículas na interface da blenda polimérica, formando uma barreira (impedimento estérico) entre os fluidos [19]. Outro aspecto defendido pelos pesquisadores consiste no fato que o valor da tensão interfacial permanece inalterado com a presença das nanopartículas na interface da blenda, ocorrendo na verdade uma redução na área interfacial entre as fases (óleo/água), resultando numa redução na quantidade de energia necessária para formação de uma interface [20].

A partir destas observações, muitos autores têm explorado o emprego de nanopartículas como compatibilizantes interfaciais em blendas poliméricas imiscíveis. Similarmente as emulsões, quando localizadas na interface das fases poliméricas, as nanopartículas criam uma barreira física que inibe a coalescência da fase minoritária, estabilizando a morfologia de fases [8-16]. Entretanto, diferentemente do que ocorre em emulsões, em que a localização final das nanopartículas é determinada quase que exclusivamente por fatores termodinâmicos, nas blendas a localização final das nanopartículas é governada por um balanço complexo entre forças termodinâmicas e cinéticas. A componente cinética sofre influência de variáveis de processo como sequência de mistura, tensão de cisalhamento e tempo de mistura; características dos polímeros como razão de viscosidade; e aquelas oriundas da nanopartícula como tamanho, forma e química de superfície.

Embora, cálculos teóricos baseados em fatores termodinâmicos sejam bons pontos de partida para determinação da localização final de nanopartículas em uma blenda polimérica imiscível processada no estado fundido, eles não levam em consideração os fatores cinéticos relacionados ao processo, e que por sinal ainda não são totalmente compreendidos.

Este trabalho vem sendo realizado através de análises de microscopia eletrônica de transmissão, mas que por ser relativamente cara e demorada, não se torna adequada para medidas rápidas de controle de qualidade.

O objetivo deste estudo foi o de desenvolver uma blenda polimérica imiscível, com morfologia de fases controlada e uma metodologia quantitativa de microscopia óptica que rapidamente possibilite a localização das nanopartículas na interface ou nas fases poliméricas. Para tanto, foi selecionada a blenda polimérica imiscível PS/PC e, como nanopartícula, sílica com diferentes tratamentos superficiais (hidrofílica e hidrofóbica). A escolha destes materiais levou em consideração parâmetros reológicos (composição, tensão interfacial e razão de viscosidade) e ópticos (índice de refração, concentração e tamanho de partícula) que permitissem a discretização dos padrões de espalhamento decorrente das diferentes localizações das nanopartículas na blenda PS/PC. O modelo proposto pela Figura 1.1 ilustra diferentes níveis de espalhamento de luz de acordo com o posicionamento das nanopartículas na blenda imiscível.

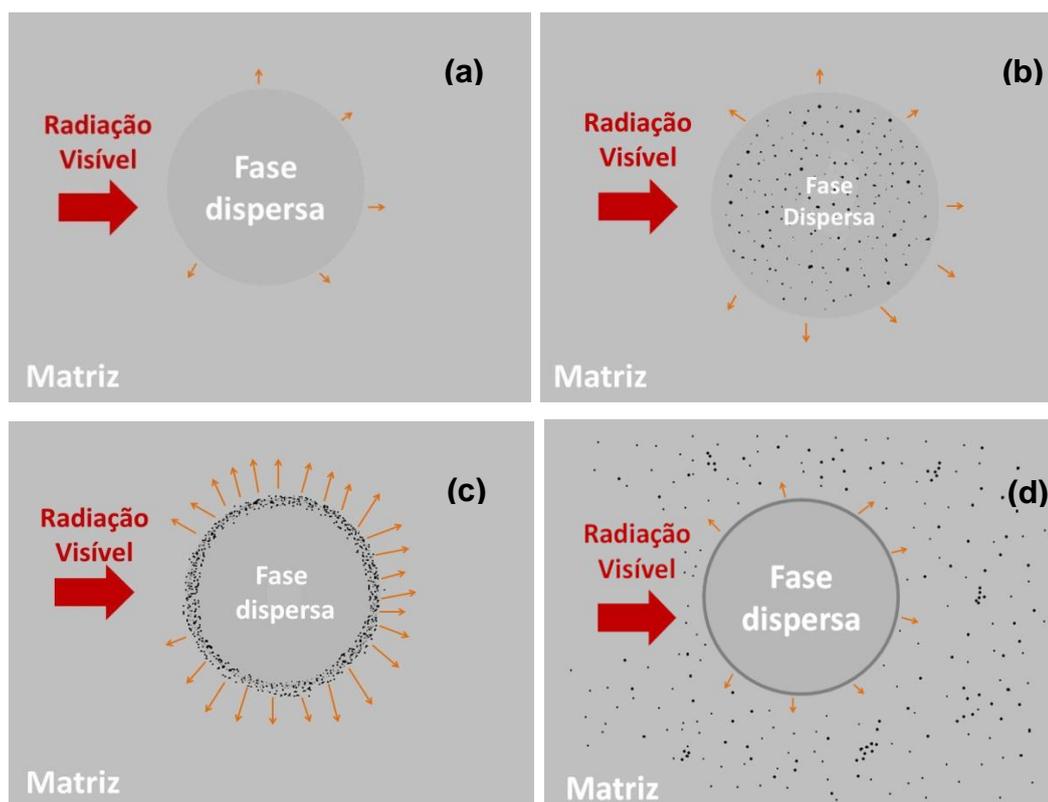


Figura 1.1 - Representação esquemática de quatro sistemas; (a) blenda pura com baixo espalhamento de luz, (b) blenda com nanosílica dispersa resulta em baixo espalhamento, (c) blenda com nanosílica na interface resulta em alto espalhamento e (d) blenda com nanosílica dispersa na matriz resultando em baixo espalhamento.

A partir deste estudo, espera-se elucidar a influência da ação conjunta de variáveis termodinâmicas, como tensão superficial e parâmetro de molhamento, e cinéticas, como sequência de mistura, tempo de residência, razão de viscosidades, sobre o posicionamento de nanopartículas inorgânicas em blendas poliméricas imiscíveis. Tal fato possibilitará um maior controle das variáveis envolvidas durante a fase de preparação das blendas, assim, gerando uma ação mais efetiva das nanopartículas nas propriedades finais da blenda polimérica.

1.2 Objetivos

1.2.1 Gerais

Desenvolver uma metodologia para o monitoramento do posicionamento de partículas de nanosílica em uma blenda polimérica imiscível, empregando a técnica de turbidimetria em um microscópio óptico.

1.2.2 Específicos

- Selecionar, a partir de dados da literatura, um modelo de blenda polimérica imiscível que atenda aos requisitos microrreológicos (composição, tensão interfacial e razão de viscosidades) e ópticos (transparência e índice de refração dos polímeros, concentração e tamanho da partícula da fase dispersa) para gerar padrões de espalhamento de luz visível que possibilitem monitorar o posicionamento das nanopartículas de sílica dentro e na interface entre as fases da blenda. Aliar as características de energia superficial dos polímeros com as de duas nanosílicas, hidrofílica e hidrofóbica, e, através de cálculos baseados em parâmetro de molhamento, tornar possível a construção dos três modelos de sistemas poliméricos.
- Desenvolver metodologia de monitoramento com Microscópio Óptico (MO) para a detecção do posicionamento das nanopartículas de sílica dentro da fase dispersa e na interface da blenda polimérica imiscível;

- Validar a detecção do posicionamento das nanopartículas de sílica na blenda polimérica imiscível por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Blendas Poliméricas

2.1.1 Aspectos Gerais

Blendas poliméricas podem ser definidas como materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros em uma proporção mínima de 2% em peso, sem que haja um elevado nível de ligações químicas entre as fases presentes. [21]

A busca por novos materiais na área de polímeros é intensa. Nesse sentido, blendas poliméricas são bastante exploradas, uma vez que o desenvolvimento delas é mais prático que a síntese de novos polímeros. Por estas características, blendas poliméricas são extensamente exploradas dos pontos de vista científico e industrial, permitindo a elaboração de uma infinidade de novos materiais poliméricos com as mais diversas aplicações.

A maneira mais rápida e econômica de se preparar blendas poliméricas e, por isso, a mais usualmente empregada, é pela mistura no estado fundido, também chamada de mistura mecânica, empregando principalmente extrusoras de rosca simples ou dupla que, pela ação combinada de cisalhamento e temperatura, promovem a mistura dos constituintes da blenda.

Uma característica importante durante o estudo para o desenvolvimento de uma blenda polimérica é o fato de que tanto as suas propriedades macroscópicas finais, quando aspectos microestruturais relacionados à miscibilidade, separação de fases, morfologia de fases e interações interfaciais são governados por fatores termodinâmicos e reológicos. O conhecimento destes parâmetros permite um melhor controle da morfologia e das propriedades finais desejadas.

2.1.2 Microrreologia de Blendas Poliméricas Imiscíveis

A busca por novas aplicações através da combinação de propriedades de polímeros distintos em uma blenda na maioria das vezes acaba barrando em sistemas imiscíveis, onde há segregação de fases. Dessa maneira, a total compreensão das variáveis envolvidas na formação das diversas morfologias possíveis torna-se um fator chave para o desenvolvimento de novos materiais.

A microrreologia de blendas poliméricas visa o entendimento das relações entre parâmetros reológicos que influenciam na formação da morfologia de fases de blendas poliméricas durante a mistura no estado fundido. A morfologia final em uma blenda polimérica é relativamente complexa, dependendo de uma combinação de fatores intrínsecos dos polímeros, composição da blenda e de variáveis de processamento. [22]

Estudos a cerca da microrreologia de blendas poliméricas possuem como ponto de partida o modelo reológico de Taylor publicado em 1932 [23], que possibilitou a elucidação da contribuição de parâmetros reológicos que controlam a deformação e a quebra de uma gota de um líquido newtoniano imersa noutro meio líquido newtoniano. Taylor postulou que a deformação e quebra da gota é função da relação entre a tensão cisalhante sobre a gota e a tensão interfacial entre os dois líquidos, denominado número capilar (Ca) (Equação 2.1), sendo que η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, Γ é a energia interfacial e d é o diâmetro da gota:

$$Ca = \frac{\text{tensão cisalhante}}{\text{tensão interfacial}} = \frac{\eta_m \cdot \dot{\gamma}}{\Gamma/d} \quad (2.1)$$

Através da Equação 2.1 fica evidente o balanço existente entre forças termomecânicas, cisalhamento, que tendem a deformar a gota e forças termodinâmicas, interfaciais, que tendem a manter a partícula esférica. Segundo o modelo de Taylor (Equação 2.1), a condição para a quebra da gota ocorre quando o número capilar supera um valor crítico, ou seja, $Ca > Ca_{crit}$.

A tensão interfacial é oriunda de contribuições de tensões superficiais dos polímeros puros. Esta por sua vez é definida com uma propriedade da superfície de líquidos em resistir à aplicação de forças externas, por consequência da natureza coesiva das moléculas de cada líquido. Dessa maneira, a tensão interfacial pode ser entendida como uma tensão gerada na interface entre os líquidos devido à tendência que os mesmos possuem em se manterem coesos. Por consequência, quanto maior a tensão gerada na interface, maior será a força motriz para a segregação das fases, contribuindo de maneira efetiva para a imiscibilidade do sistema.

Diversos autores elaboram modelos teóricos para previsão dos valores de tensão interfacial a partir de valores de tensão superficial. Um dos modelos mais utilizados foi desenvolvido por Wu em 1971 [24], dado pela Equação 2.2, sendo que γ_1 e γ_2 representam as tensões superficiais de cada fluido, e os índices d e p são suas respectivas contribuições dispersivas e polares. As tensões superficiais podem ser escritas como ($\gamma = \gamma^d + \gamma^p$):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (2.2)$$

Um parâmetro reológico relevante e que está relacionado com o número capilar crítico (Ca_{crit}) é a razão de viscosidades (η_r), dada pela Equação 2.3, sendo que η_d representa a viscosidade da fase dispersa (gota) e η_m é a viscosidade do meio (matriz):

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.3)$$

A relação entre o número capilar crítico (Ca_{crit}) e a razão de viscosidades (η_r) para misturas de fluidos newtonianos é mostrada no gráfico da Figura 2.1.

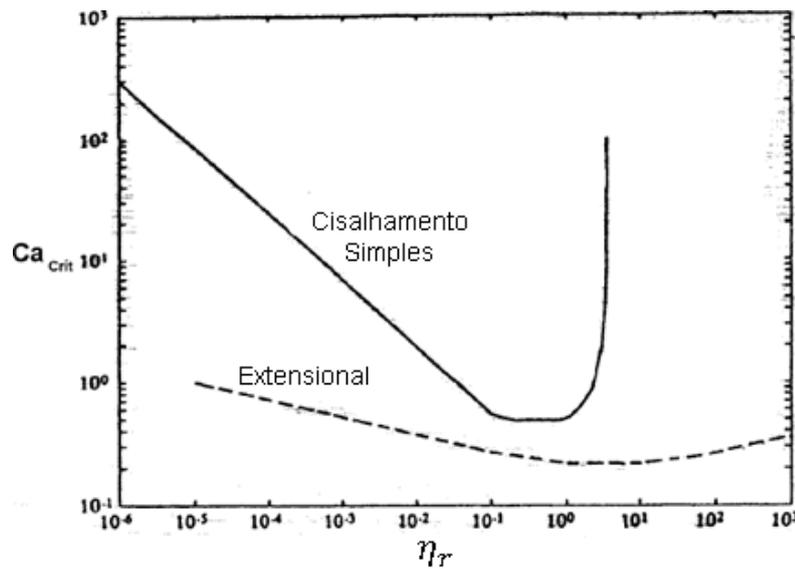


Figura 2.1 - Comportamento do número capilar crítico em função da razão de viscosidades para fluidos Newtonianos sujeitos a fluxo cisalhante e extensional. Adaptado de [25]

Alguns aspectos importantes referentes às curvas da Figura 2.1 devem ser ressaltados. Existe um intervalo de valores de razão de viscosidades para os quais há quebra de partículas, sendo favorecido para valores próximos da unidade. Para valores muito baixos ou muito altos de razão de viscosidade, a susceptibilidade de quebra da partícula é reduzida. Com razão de viscosidade pequena a fase dispersa presente é alongada na direção da deformação podendo não incorrer em sua quebra, ao passo que para valores elevados de razão de viscosidade a fase matriz provoca um baixo nível de deformação na partícula de fase dispersa, o que dificulta a quebra da mesma. Outra característica importante pode ser observada com os diferentes tipos de fluxo atuantes. Em cisalhamento simples se faz necessário um nível maior de deformação para ocorrência de quebra de partículas se comparado ao fluxo extensional. A diferença entre os campos de deformação atuantes em cada tipo de fluxo pode ser observada através dos esquemas de deformação da gota da figura 2.2 elaborados por Taylor empregando fluidos Newtonianos. [26]

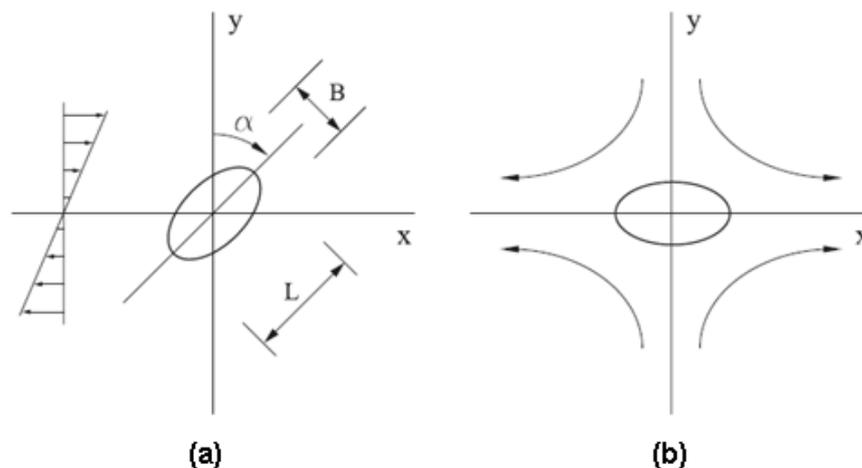


Figura 2. 2 - Partícula sendo deformada sob ação de fluxo cisalhante simples (a) e extensional (b). [27]

Em suas pesquisas, Taylor [23] determinou o tamanho máximo de partículas que seriam estáveis em sistemas de fluidos newtonianos sob ação de fluxo cisalhante simples (Equação 2.4), sendo que Γ é a tensão interfacial entre os líquidos, η_r é a razão de viscosidades, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η_m é a viscosidade do meio:

$$d_{Taylor} = \frac{4 \cdot \Gamma \cdot (\eta_r + 1)}{\dot{\gamma} \cdot \eta_m \cdot \left(\frac{19}{4} \cdot \eta_r + 4\right)} \quad (2.4)$$

Outros estudos também buscaram correlacionar o fator razão de viscosidades com a quebra de gotas. Tomotika [26] em suas pesquisas constatou que à medida que o raio local da fibrila é reduzido por consequência de seu alongamento, a presença de uma tensão interfacial mais elevada entre os líquidos acaba estimulando o rompimento do filamento, como uma maneira de redução da área interfacial. A Figura 2.3 revela a ocorrência de instabilidade capilar em uma fibrila, sendo que R_0 é o raio inicial da fibrila antes da instabilidade, \bar{R} é o raio médio da fibrila, A é amplitude da distorção e Λ é o comprimento de onda.

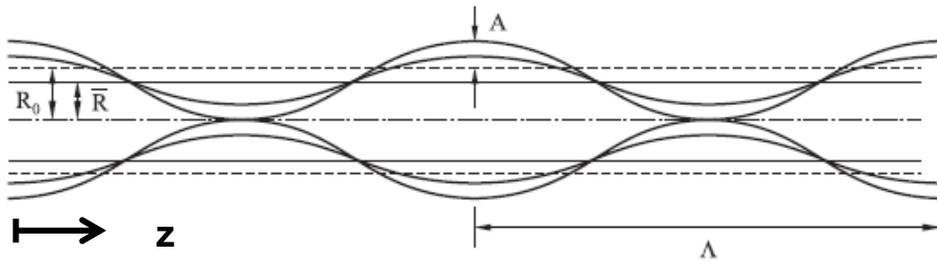


Figura 2.3 - Instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila constituída de um fluido Newtoniano. [27]

A partir do desenvolvimento teórico realizado por Rayleigh e Tomotika, chegou-se ao modelo matemático que descreve a formação da instabilidade capilar de fibrilas de um líquido newtoniano imerso noutro sob ação de fluxo cisalhante, ao longo do eixo z , dado pela Equação 2.5. [26]

$$R_{(z)} = \bar{R} + A \cdot \text{sen} \left(\frac{2 \pi z}{\Lambda} \right) \quad (2.5)$$

Embora de grande importância para o entendimento qualitativo da morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis, do ponto de vista quantitativo o modelo de Taylor apresenta algumas limitações. Esse modelo foi desenvolvido para um sistema constituído de uma única gota dispersa num meio contínuo, de modo que acaba não levando em conta a ocorrência de coalescência devido à presença de partículas vizinhas. Com isso, o diâmetro calculado por Taylor acaba sendo relativamente menor que para sistemas reais com volume maior de fase dispersa. Outro fato consta que o estudo de Taylor utilizou fluidos newtonianos que se deformam mais facilmente em relação aos fluidos poliméricos que, por possuírem comportamento viscoelástico, tendem a resistirem mais à deformação aplicada, permanecendo mais estáveis e assim com tamanhos relativamente maiores.

As pesquisas realizadas por Taylor, Tomotika entre outros autores empregando sistemas de líquidos newtonianos imiscíveis para descrever o fenômeno de deformação e quebra de partículas contribuíram decisivamente para a compreensão das variáveis envolvidas na determinação do tamanho

final da fase dispersa em blendas poliméricas imiscíveis processadas no estado fundido.

O modelo proposto por Wu [28] em 1987 foi concebido a partir de estudos empíricos de blendas poliméricas imiscíveis de matriz PET e PA6 com fase dispersa contendo 15% de EPR, processadas em uma extrusora rosca dupla co-rotacional. A Equação 2.6 representa a equação desenvolvida por Wu sendo Γ a tensão interfacial entre os polímeros misturados, η_r a razão de viscosidades, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e η_m a viscosidade da fase matriz. O valor do expoente 0,84 é positivo caso $\eta_r > 1$, e negativo se $\eta_r < 1$

$$d_{Wu} = \frac{4 \cdot \Gamma \cdot \eta_r^{\pm 0,84}}{\eta_m \cdot \dot{\gamma}} \quad (2.6)$$

Serpe e colaboradores [29] em 1990 desenvolveram um novo equacionamento para estimar o tamanho de partículas de fase dispersa em blendas poliméricas imiscíveis, mais precisamente PE/PA, processadas em câmara de mistura de reômetro de torque. O modelo de Serpe é descrito na Equação 2.7, distinguindo-se do modelo de Wu por agregar termos dependentes da composição, ϕ_d e ϕ_m frações volumétricas das fases, dispersa e matriz respectivamente.

$$d_{Serpe} = \frac{4 \cdot \Gamma \cdot \eta_r^{\pm 0,84}}{\eta_b \cdot \dot{\gamma} \cdot [1 - (4 \cdot \phi_d \cdot \phi_m)^{0,8}]} \quad (2.7)$$

Embora os modelos empíricos existentes sejam importantes para previsão do tamanho final de partícula em uma blenda polimérica imiscível, os mesmos não abrangem outros fatores que possam ser determinantes na dimensão final da fase dispersa.

Nesse contexto, Canto [2] avaliou a influência que diferentes taxas de alimentação (1 a 5 kg/h) geravam sobre o tamanho final das partículas de fase dispersa de uma blenda PP/EVA 80/20 processada numa extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante, mantendo-se a temperatura (190°C),

rotação de roscas (100 rpm) e perfil de roscas constantes. Foi observado que com o aumento da vazão de (1 – 5 kg/h) houve redução do diâmetro médio das partículas de fase dispersa de 0,76 μm para 0,32 μm , relativamente distintos do obtido segundo modelo teórico de Serpe [29] de 0,43 μm . Curvas diâmetro em função do tempo de residência foram elaboradas (Figura 2.4), mostrando uma relação linear: $d = d_0 + \alpha.t$, sendo que d é o diâmetro da partícula de fase dispersa (EVA), d_0 é o menor diâmetro possível de ser obtido desconsiderando o efeito de coalescência, t é o tempo de residência e α é a taxa de crescimento da partícula (*coarsening rate*) decorrente da dominação do processo de coalescência sobre a quebra. As curvas obtidas mostram o incremento do diâmetro das partículas de fase dispersa em função do tempo de residência. O efeito observado foi atribuído a uma alteração no balanço dinâmico entre quebra e coalescência, de modo que com o aumento do tempo de residência resultado de uma redução na vazão, houve um deslocamento deste balanço para valores de coalescência maiores, resultando no aumento das partículas de fase dispersa.

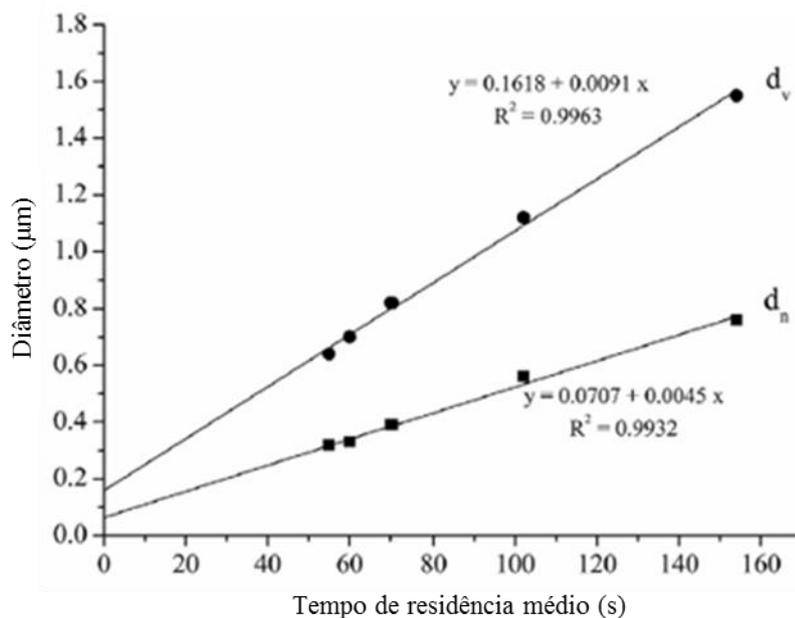


Figura 2.4 - Diâmetro numérico médio (d_n) e volumétrico médio (d_v) em função da taxa de alimentação (Q) de blendas PP/EVA (80/20) processadas em extrusora de rosca dupla em função do tempo de residência, mostrando a cinética de aglomeração durante a mistura. [2]

Outro exemplo da complexidade da formação da morfologia de fases de blendas poliméricas foi relatado no estudo de Canto e colaboradores [3] sobre o desenvolvimento morfológico de blendas PBT/ABS 60/40 ao longo do comprimento da rosca quando processadas em extrusora de rosca dupla, para perfil de rosca e vazão constantes. A coleta de amostras foi realizada por meio de válvulas dispostas ao longo do comprimento do barril, sendo as amostras coletadas, resfriadas imediatamente em nitrogênio líquido, e analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foi observado grande nível de coalescência da morfologia de fases das blendas ao longo do comprimento da rosca, principalmente após elementos de malaxagem.

Majumdar e colaboradores [2] investigaram a morfologia de fases de blendas PA6/SAN 75/25 processadas em extrusora de rosca dupla e verificaram comportamento oposto ao observado por Canto [2], ou seja, redução progressiva do diâmetro das partículas dispersas de SAN ao longo do comprimento da rosca, a vazão constante.

Favis e Therrien [2], estudando a morfologia da blenda PP/PC 90/10, observaram que não havia uma grande sensibilidade da morfologia de fases da blenda com a variação da velocidade de rotação das roscas ou da vazão da extrusora.

Diante dos resultados discutidos é notória a complexidade dos fatores microrreológicos envolvidos na formação de uma morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis.

2.1.3 Compatibilização de Blendas Poliméricas

A maioria das blendas desenvolvidas é imiscível, gerando morfologias de fases segregadas. Como uma maneira de superar este inconveniente, técnicas de compatibilização foram desenvolvidas com o intuito de aprimorar as propriedades da mistura de polímeros imiscíveis, atingindo características desejáveis para seu emprego comercial. De uma maneira geral, o uso de compatibilizantes em blendas poliméricas visa promover um melhor desempenho dos polímeros envolvidos através de uma dispersão adequada da

morfologia de fases, homogeneização e estabilização desta morfologia, além de uma adesão forte entre as fases quando no estado sólido.

Tradicionalmente, a compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis se dá pelo uso de copolímeros em blocos [30] ou enxertados [31] contendo segmentos com afinidade físico-química com cada uma das fases da blenda (Figura 2.5). A compatibilização por copolímeros pode seguir por duas rotas, sendo elas ou física ou reativa. A compatibilização física ocorre por meio do emprego de um compatibilizante previamente sintetizado, que deve difundir pela massa polimérica para chegar à interface das fases. Outra possibilidade é a compatibilização reativa, em que o compatibilizante é formado *in-situ*, ou seja, durante o processamento, sendo que nesta situação os polímeros da blenda devem possuir essencialmente grupos funcionais para que haja reação entre os mesmos para formação das moléculas do compatibilizante. [32]

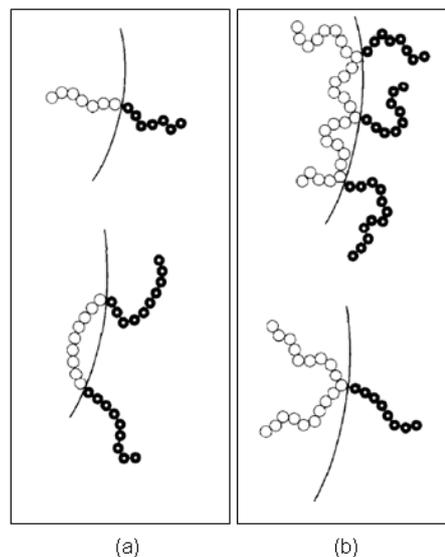


Figura 2.5 - Compatibilização de uma blenda polimérica imiscível empregando copolímeros em bloco (a) e enxertados (b). [33]

Os compatibilizantes poliméricos atuam por meio de três mecanismos, redução da tensão interfacial, supressão do processo de coalescência e aumento da adesão interfacial.

O mecanismo de abaixamento da tensão interfacial em blendas poliméricas imiscíveis por compatibilizantes poliméricos ocorre com o fluxo polimérico convergindo o compatibilizante para as extremidades da partícula,

gerando um gradiente de tensão interfacial ao longo da superfície da partícula, favorecendo o mecanismo de quebra da partícula chamado *tip streaming* (Figura 2.6). [34]

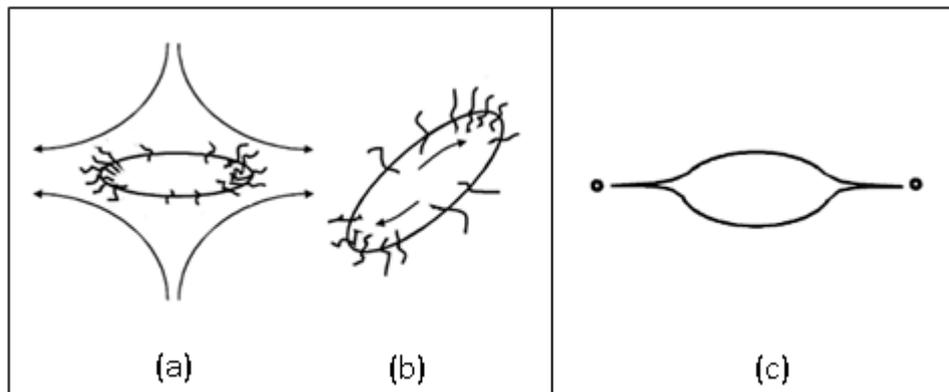


Figura 2. 6 - Representação esquemática do abaixamento da tensão interfacial em blendas poliméricas imiscíveis mostrando o deslocamento das moléculas poliméricas do compatibilizante para as extremidades da partícula sob ação de fluxo extensional (a) e cisalhante (b) com consequente quebra da partícula pelo mecanismo denominado tip streaming (c). [34]

O mecanismo de supressão da coalescência das partículas de fase dispersa de blendas poliméricas imiscíveis por compatibilizantes poliméricos pode ser explicado por duas vias, uma na qual há uma imobilização da interface decorrente da formação de tensões devido ao gradiente de tensão interfacial ou pela repulsão elástica devido à compressão das cadeias de copolímero (Figura 2.7).

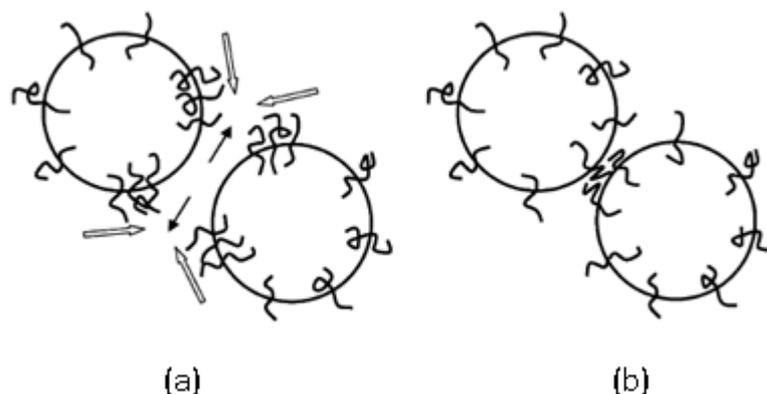


Figura 2.7 - Representação esquemática do processo de inibição da coalescência em blendas imiscíveis com a presença de moléculas do compatibilizante na interface resultando em imobilização interfacial (a) e repulsão elástica (b). [34]

Além destes mecanismos, as moléculas do compatibilizante, localizadas na interfase da blenda, possibilitam o entrelaçamento molecular entre as fases, o que leva ao aumento da adesão interfacial, resultando na melhoria da transferência de tensões e, portanto, no desempenho mecânico da blenda.

Contudo, apesar da ampla utilização de compatibilizantes poliméricos em blendas poliméricas imiscíveis, tanto do ponto de vista científico como industrial, existem alguns inconvenientes como, por exemplo, a presença residual de micelas do compatibilizante dentro das fases da blenda decorrente do processo de dessorção na interface em processos com alto cisalhamento, resultando em baixas propriedades mecânicas na blenda. [12] Para superar este fato, muitas pesquisas focaram em novos métodos e materiais que pudessem atuar como compatibilizantes interfaciais, sendo a dispersão seletiva de nanopartículas sólidas uma alternativa bastante atrativa. Estudos realizados em emulsões de fluidos Newtonianos confirmavam sua capacidade de estabilização das partículas de fase dispersa, atuando basicamente como surfactantes. Este conceito foi aplicado para blendas poliméricas, produzindo resultados promissores para a estabilização destes materiais. Por se tratar do foco deste trabalho, o processo de compatibilização empregando partículas sólidas será abordado à frente com maior detalhamento.

A maioria dos estudos empregando nanopartículas inorgânicas para estabilização de interfaces se concentra no campo de emulsões de baixa viscosidade. Há mais de um século, Ramsden [17] e Pickering [18] observaram que emulsões de óleo/água poderiam ter uma melhoria em sua estabilidade à coalescência com o emprego de partículas sólidas (partículas da ordem de 1 nm à 1 μ m), denominadas posteriormente como *Pickering Emulsions*. Da mesma maneira que ocorre com os surfactantes, as partículas sólidas devem estar adsorvidas na superfície das gotas para atuarem como estabilizantes. Contudo, diferentemente dos surfactantes que necessitam ter um caráter anfifílico para isso, a adsorção das partículas sólidas na superfície dos líquidos ocorre por meio de um molhamento parcial destas partículas por ambos os fluidos no qual estão imersas. A Figura 2.8 ilustra esta diferença. [35]

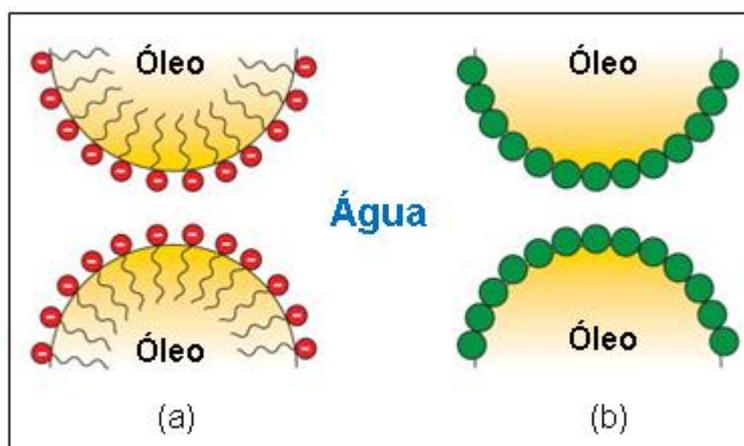


Figura 2.8 - Representação esquemática de emulsões de óleo em água estabilizada por surfactante (a) e por partícula sólida (Pickering Emulsion) (b).

Tambe e Shamra em 1994 [19] observaram que o efeito de supressão de coalescência em emulsões era intensificado com o aumento da concentração de partículas de negro de fumo ou de sílica. Com isso os pesquisadores concluíram que o processo de estabilização de emulsões ocorre por meio de um impedimento estérico entre os fluidos e depende em parte da formação de uma camada suficientemente densa das partículas sólidas no entorno das gotas.

Outros pesquisadores como Binks e Lumsdon [36] estudaram extensivamente a estabilização bem como a inversão de fases de emulsões óleo-água contendo nanopartículas de sílica. Em seus resultados ficaram evidentes que emulsões tornavam-se estáveis à coalescência com a adsorção das nanopartículas na interface dos meios, além de haver uma maior resistência à sedimentação das gotas de água com o aumento de concentração das nanopartículas, por conta de uma maior viscosidade da fase contínua (óleo). Os autores ainda ressaltaram a importância do parâmetro de molhamento como peça chave para se determinar o posicionamento das partículas na interface das emulsões e, assim, promover sua estabilização contra a coalescência.

A Equação 2.8 descreve as variáveis envolvidas para determinação do parâmetro de molhamento (ω) de uma partícula sólida imersa numa mistura imiscível de dois líquidos, também conhecido como ângulo de molhamento

(Θ_w), sendo que γ_{S-2} e γ_{S-1} representam, respectivamente, a tensão interfacial entre a nanopartículas e o meios 1 e 2, e γ_{1-2} é a tensão interfacial entre os fluidos 1 e 2:

$$\omega = \cos\Theta_w = \frac{\gamma_{S-2} - \gamma_{S-1}}{\gamma_{1-2}} \quad (2.8)$$

Como resultado da Equação 2.8 três possibilidades de posicionamento da partícula sólida são possíveis. Se $\omega > 1$ as partículas sólidas ficarão retidas no meio 1, ao passo que para $\omega < -1$ as partículas ficarão retidas no meio 2. Já para valores de parâmetro de molhamento no intervalo $-1 \leq \omega \leq 1$ as nanopartículas ficam na interface e dessa maneira podem atuar na estabilização de emulsões. Para valores de $\Theta_w \approx 90^\circ$, ou seja, $\omega = 0$ a energia necessária para remover as partículas desta interface seria da ordem de milhares de vezes o valor de $k.T$ (k : Constante de Boltzmann e T : temperatura) e conseqüentemente esta adsorção pode ser considerada um fenômeno irreversível. [33] A Figura 2.9 revela possíveis situações onde partículas com diferentes características superficiais atuam estabilizando emulsões.

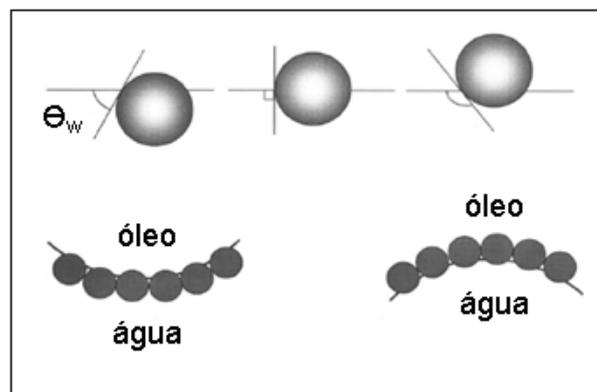


Figura 2.9 - Estabilização de emulsões por meio de partículas sólidas com características superficiais distintas.

No campo de blendas poliméricas imiscíveis, o emprego de partículas sólidas como compatibilizantes ocorre por meio de um balanço complexo entre forças termodinâmicas e cinéticas. De um ponto de vista termodinâmico o

posicionamento das partículas sólidas é guiado por variáveis como tensão superficial e parâmetro de molhamento, semelhante ao comportamento observado em emulsões de baixa viscosidade. Contudo, devido à alta viscosidade apresentada por polímeros fundidos, o equilíbrio termodinâmico é somente alcançado através de longos períodos de tempo, sendo os fatores cinéticos relativamente importantes para posicionamento e distribuição das partículas sólidas em uma mistura de polímeros. Estes fatores por sua vez sofrem influência de variáveis de processamento como, por exemplo, sequência de mistura, tensões de cisalhamento, tempo de mistura; de características dos polímeros como razão de viscosidade; ou de parâmetros específicos da carga, como tamanho, formato e química de superfície. [13]

Os estudos da utilização de nanopartículas como compatibilizantes de blendas poliméricas são relativamente recentes, embora o emprego de partículas sólidas em polímeros seja uma técnica comum e extensamente utilizada tanto para elastômeros quanto para materiais termoplásticos. O propósito inicial de incorporação de partículas em polímeros remete a busca por maior desempenho no produto final, como maior condutividade elétrica, ou melhora no desempenho mecânico. Neste momento as dimensões das partículas tradicionalmente adicionadas como talco, carbonato de Cálcio e Sílica eram da ordem das partículas de fase dispersa poliméricas, de maneira a não ocasionar mudanças significativas na morfologia da blenda. Entretanto ao se incorporar partículas nanométricas de negro de fumo, foram identificadas mudanças na morfologia final da blenda, uma vez que estas partículas com dimensões reduzidas tendem por dispersão seletiva se posicionar em diferentes fases da blenda ou até mesmo na interface. [10]

As alterações morfológicas ocasionadas pelo emprego de partículas sólidas foram avaliadas por muitos pesquisadores. Maiti e colaboradores [37] estudaram a distribuição de negro de fumo e sílica em uma blenda de borracha nitrílica (NBR) com borracha natural epoxidada (ENR). Entre as constatações, os pesquisadores evidenciaram que as nanopartículas de sílica migravam preferencialmente para a fase ENR, sendo atribuído este fato à baixa

viscosidade da ENR e as interações físicas entre os grupos epóxi da borracha com os grupos silanol da sílica.

Em 2001 Clarke e colaboradores [38] estudaram os efeitos morfológicos gerados por negro de fumo em uma blenda de borracha natural (NR) e borracha nitrílica (NBR). Foi evidenciado que, as partículas de negro de fumo possuem um alto potencial para atuarem como compatibilizantes quando posicionadas na interface da blenda. Além disso, evidenciaram que a quantidade de negro de fumo disponível na interface era influenciada pela incorporação preferencial no elastômero de menor viscosidade, uma vez que existe maior mobilidade das partículas sólidas para realizarem sua migração para a fase de maior afinidade.

Em diversos estudos, foi constatado que a química de superfície presente nos diferentes tipos de partículas sólidas possui forte influência sobre sua localização na blenda e por consequência em sua atuação como compatibilizante. Neste contexto, as partículas de Sílica ganharam destaque diante de sua versatilidade em possuírem diferentes comportamentos, ora hidrofílico ou hidrofóbico, dependendo do tratamento superficial ao qual a partícula foi submetida.

Elias e colaboradores [8,9] avaliaram as características morfológicas e reológicas de blendas poliméricas imiscíveis carregadas com nanopartículas de sílica com diferentes características superficiais. Em seu estudo realizado em 2007, foi empregada uma blenda de polipropileno e poliestireno (PP/PS) com composição 70/30 em massa com dois tipos de nanosílica, uma hidrofílica (sem tratamento superficial) e outra hidrofóbica (com tratamento superficial com hidrocarboneto). Nesse trabalho diferentes protocolos de mistura foram adotados com intuito de se evidenciar a dispersão seletiva das partículas de nanosílica nas fases de maior afinidade. Foi constatado misturando-se os três componentes simultaneamente (PP/PS/Sílica), que as partículas com caráter hidrofílico se concentravam na fase de poliestireno ao passo que a sílica hidrofóbica se concentrava na interface e parte da matriz de polipropileno. Em um segundo momento foi realizada uma mistura prévia de um dos polímeros com as partículas inorgânicas (PP/Sílica ou PS/Sílica) e posterior mistura à

fase dispersa polimérica, observando-se a migração da partícula de uma fase de menor afinidade para outra de maior afinidade. Este fato ficou evidente com o emprego da sílica hidrofílica previamente dispersa em PP, e que após a etapa de processamento estava concentrada na fase de PS, o que evidencia que o sistema teve tempo suficiente para alcançar seu estado de equilíbrio termodinâmico. Além deste fato, os autores concluíram que as partículas hidrofóbicas retidas na interface da blenda, atuaram com uma espécie de “concha” protetora, prevenindo a coalescência das partículas de poliestireno.

Em 2014 Parpaite e colaboradores [12], realizaram estudos incorporando nanopartículas de sílica com características superficiais distintas, em uma blenda de poliestireno com poliamida 6 (PS/PA6). Os resultados de microscopia óptica e eletrônica de varredura corroboraram os cálculos de posicionamento por meio do parâmetro de molhamento. Além disso, foi evidenciado que a sílica retida na interface da blenda conferiu maior adesão às fases presentes e suprimiu o processo de coalescência das gotas de PA 6.

Embora muitos trabalhos exibam resultados que evidenciem a ocorrência de compatibilização por meio de partículas sólidas, os mecanismos envolvidos em tal processo ainda são fato de grande discussão. As partículas atuam de maneira geral reduzindo a tensão interfacial entre os meios e por consequência auxiliam na cominuição das partículas durante o processamento. Além desse fato, também auxiliam na supressão da coalescência das gotas, estabilizando a morfologia da blenda.

O que é consenso entre os autores é de que o posicionamento das partículas sólidas tem forte influência em sua capacidade de atuarem como compatibilizantes, devendo estar preferencialmente na interface da blenda. Esta segregação por sua vez pode ser prevista por meio do parâmetro de molhamento, embora os valores de tensão interfacial polímero-partícula obtidos são muitas vezes pouco precisos principalmente para a situação de temperaturas mais elevadas. Outro consenso para ocorrência de compatibilização é de que estando na interface, estas partículas atuem como uma barreira sólida à coalescência das gotas de fase dispersa que ao terem sua concentração aumentada levam a uma redução da energia interfacial

aparente e assim favorecem a formação de uma morfologia de fase dispersa com maior refinamento.

Embora o aumento da adesão interfacial seja um indício de maior compatibilidade entre os polímeros, tal fato ainda deve ser avaliado com certo cuidado. Isto se deve ao fato de que as avaliações de adesão interfacial serem em sua maioria realizadas de maneira indireta por meio de ensaios mecânicos. [10,13]

A partir de um ponto de vista de engenharia, a compreensão dos fenômenos termodinâmicos e cinéticos envolvidos na dispersão e localização de partículas inorgânicas, bem como sua influência sobre a morfologia da blenda formada são bastante relevantes para o desenvolvimento de materiais mais eficientes.

2.2 Extrusão de Blendas Poliméricas

2.2.1 Formação da morfologia de fases

A extrusão é considerada o principal processo de manufatura de termoplásticos, sendo empregada em diversas etapas do ciclo de utilização do polímero, como produção de matéria prima na forma de *pellets*, aditivação, mistura, conformação, reciclagem, entre outros. O processo de mistura de blendas poliméricas em sua maioria é realizado em extrusoras dupla rosca. Tal fato se deve a estes equipamentos possuírem padrões de fluxo que possibilitam diferentes capacidades de misturas distributivas e dispersivas. Contudo, devido à complexidade envolvida no fluxo, dentro de uma extrusora rosca dupla, há grande dificuldade para descrição e modelagem dos fenômenos envolvidos, o que torna a compreensão destes fenômenos uma ciência quase que totalmente empírica.

Alguns autores buscaram descrever a evolução da morfologia de fases em blendas poliméricas imiscíveis, com ênfase em diferentes aspectos do processo de mistura.

Lee e Han [39,40] realizaram análises detalhadas das alterações morfológicas de diversas blendas poliméricas, inicialmente usando um misturador interno [39] e posteriormente uma extrusora de rosca dupla co-rotacional [40]. Em ambos os trabalhos foram avaliados os efeitos de variáveis materiais como razão de viscosidades e composição da blenda, e de processamento (temperatura, velocidade do rotor/rosca, tempo de mistura) sobre a evolução morfológica das fases envolvidas durante a mistura. No caso dos polímeros amorfos, Han considerou a temperatura de fluxo viscoso como sendo a temperatura crítica de fluxo, $T_{cf} \approx T_g + 55^\circ\text{C}$, um conceito que ele já havia utilizado num estudo anterior [41]. No caso dos polímeros semicristalinos, a temperatura de fusão cristalina (T_m) foi assumida como sendo a temperatura de fluxo viscoso. Han propôs um esquema representativo da evolução temporal da morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis de dois componentes em função da temperatura (T), fração volumétrica dos componentes (ϕ) e das viscosidades dos polímeros (η). O esquema da Figura 2.10 ilustra os resultados obtidos pelos pesquisadores, em que dois polímeros imiscíveis A e B de menor temperatura de fluxo é misturado com B de maior temperatura de fluxo. O polímero A por fluir primeiro acaba formando uma suspensão de partículas sólidas de B imersas em A. No momento em que ambos estão fluidos, duas possibilidades surgem dependendo de suas composições e viscosidades. Na primeira situação em que A possui viscosidade maior que B e este se encontra em maior concentração, há formação de uma morfologia co-contínua seguida por inversão de fases. A segunda possibilidade ocorre quando A se encontra em maior concentração e possui viscosidade menor que B, formando uma morfologia de fase dispersa, com gotas de B em uma matriz de A. O comportamento observado nesta segunda situação é o buscado nesta dissertação, com a diferença que $\phi_A \gg \phi_B$ por se tratar de um sistema diluído.

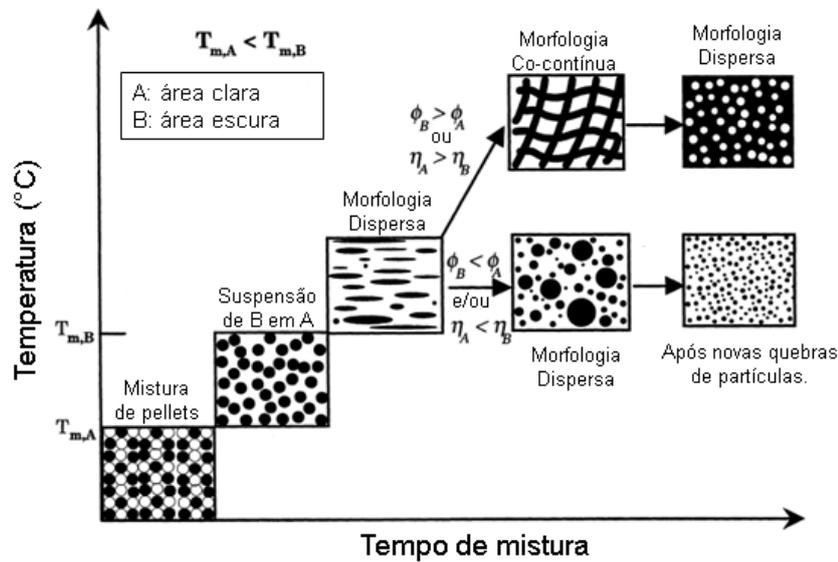


Figura 2.10 - Representação esquemática da evolução temporal da morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis de dois componentes em função da temperatura de processo (T), fração volumétrica (Φ) e das viscosidades (η) dos polímeros. [39,40]

Sundararaj e colaboradores [42] realizaram estudos abordando a evolução da morfologia de fases em blendas poliméricas no processo de extrusão, ao longo do comprimento do barril (Figura 2.11).

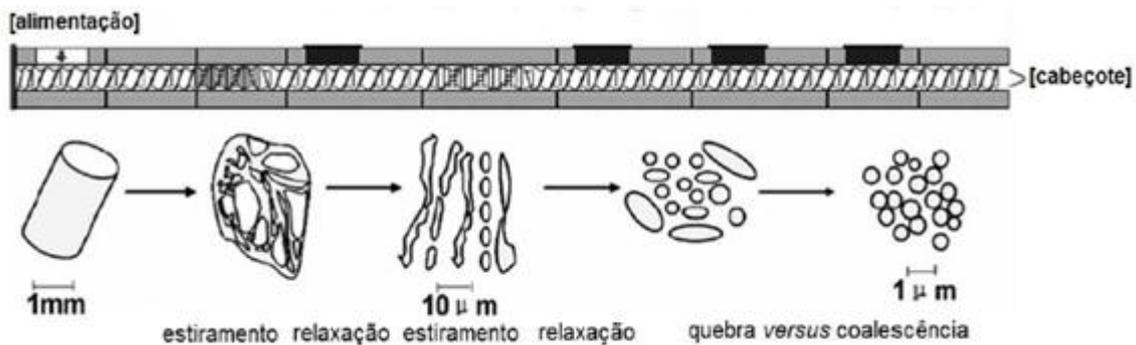


Figura 2.11 - Evolução da morfologia de uma blenda imiscível ao longo do comprimento do barril de uma extrusora de rosca dupla. Adaptado da referência [42]

Os pesquisadores observaram em seu estudo [42] que os *pellets* ao entrarem no barril na zona de alimentação até a primeira zona de malaxagem, são aquecidos da temperatura ambiente até próximo da faixa de temperatura programada para processamento, parte pelo aquecimento proveniente de

resistências elétricas e outra parte gerada pelo aquecimento viscoso ocasionado pelo cisalhamento do polímero contra a parede do barril. Nesta etapa o polímero começa a amolecer e por consequência do cisalhamento gerado pela rotação da rosca há um estiramento dos *pellets* na direção do fluxo. Ainda nesta região, a fase dispersa é estirada biaxialmente em filmes finos, que se quebram devido instabilidades. Esta quebra pode ser atribuída à formação de buracos nos filmes finos que aumentam de tamanho até colidirem entre si resultando em fibras. Neste estágio de mistura já são esperadas pequenas partículas de fase dispersa, decorrente de fenômenos de erosão e quebra por *tip-streaming*.

Entre as regiões de malaxagem há uma redução da taxa e tensão de cisalhamento impostos pelos elementos da rosca, resultando em um relaxamento das cadeias poliméricas. Durante o processo de relaxação novas quebras de filmes ocorrem levando a formação de novas fibras de fase dispersa. Ao adentrar na segunda zona de malaxagem, há novamente uma elevação do cisalhamento imposto à massa polimérica, resultando em um alongamento e afinamento das fibras até então formadas. Estas fibras podem vir a se romper devido a instabilidades, formando gotas, que também podem ser geradas na zona de transporte logo após a segunda zona de malaxagem. Nesta última etapa, de transporte, inicia-se uma competição entre os processos de quebra e coalescência, que por sua vez irão determinar as dimensões finais na microestrutura gerada. Neste momento a presença de compatibilizantes interfaciais permite a supressão da coalescência, permitindo a manutenção de uma morfologia refinada.

2.3 Interação da luz com a matéria

2.3.1 Fenômeno de reflexão, absorção e espalhamento da luz

A radiação eletromagnética, luz, ao incidir sobre um material, fica sujeita a ocorrência direta de três fenômenos decorrentes da interação com um

obstáculo (Figura 2.12). Uma fração da radiação incidente é refletida, fenômeno este que consiste na absorção seguida de emissão no mesmo comprimento de onda da radiação incidente. O restante da radiação incidente é transmitida através do material, resultando em dois fenômenos, a absorção e espalhamento. Uma fração desta radiação é absorvida na forma de calor, e a outra espalhada, que se caracteriza em uma mudança de direção da radiação, que pode ocorrer de maneira elástica (com conservação de energia), ou inelástica (sem conservação de energia). [43]

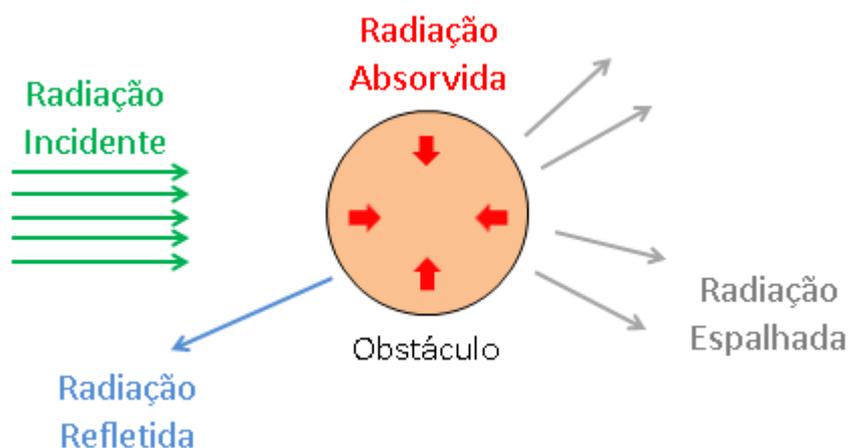


Figura 2.12 - Representação esquemática dos fenômenos de reflexão, absorção e espalhamento de luz em virtude da interação com a matéria.

2.3.2 Turbidez

O fenômeno de turbidez se caracteriza pela atenuação do feixe transmitido, ao passar por um determinado meio. O feixe transmitido é afetado pelo fato de haver uma redução de sua intensidade conforme penetra neste meio material, e também por haver uma redução de sua velocidade de propagação.

De maneira geral, a turbidez é resultado das contribuições da radiação absorvida e espalhada, levando a uma atenuação do feixe transmitido ao emergir do material. A Figura 2.13 representa uma situação em que um feixe luminoso de intensidade (I_0) penetra em um meio distinto ao que anteriormente

se propagava. O meio em questão possui inúmeras partículas dispersas, estas por sua vez atuam como fontes absorvedoras e espalhadoras de radiação, resultando em um feixe emergente com intensidade atenuada (I).

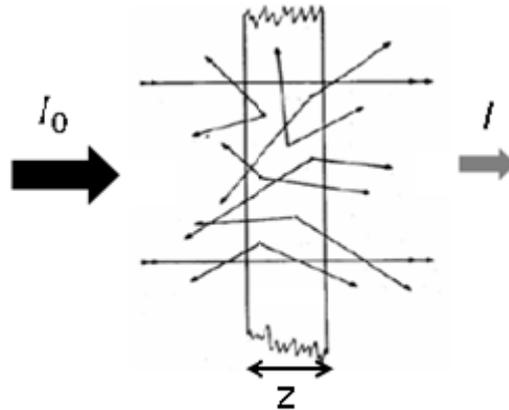


Figura 2.13 - Feixe luminoso incidente em um conjunto de partículas delimitadas em uma região de espessura z .

Este fenômeno mostrado pela Figura 2.13 pode ser matematicamente descrito pela equação de uma onda harmônica com decaimento exponencial em sua amplitude à medida que se propaga no meio em questão. A intensidade desta onda é descrita pela Equação 2.9 com os termos I_0 representando a intensidade total incidente no material, k_0 o número de onda e z o caminho óptico. O primeiro termo exponencial está relacionado ao fenômeno de refração (desvio do feixe) ao passo que o segundo termo se relaciona com o fenômeno de extinção da luz. [44]

$$I = I_0 \cdot \exp(-2i \cdot k_0 \cdot n' \cdot z) \cdot \exp(-2k_0 \cdot n'' \cdot z) \quad (2.9)$$

Desta maneira, a queda de intensidade do feixe de luz decorrente do fenômeno de extinção da luz pode ser representada pela Equação 2.10. [44]

$$I = I_0 \cdot \exp(-2k_0 \cdot n'' \cdot z) \quad (2.10)$$

A partir da Equação 2.10 pode-se chegar à transmitância (T) do meio, dada pela razão entre a intensidade incidente (I_0) e a transmitida (I), mostrada na Equação 2.11.

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-2k_0 \cdot n'' \cdot z) \quad (2.11)$$

A transmissão dada pela Equação 2.11 ainda pode ser escrita como mostrado na Equação 2.12 com os termos σ e k representando os coeficientes de espalhamento (turbidez) e o coeficiente de absorção respectivamente. A soma destes coeficientes representa atenuação gerada pelo meio espalhador.

$$T = \exp[-c \cdot (\sigma + k) \cdot z] \quad (2.12)$$

O conceito de atenuação da radiação incidente em um meio espalhador se situa como uma ferramenta importante no estudo de dispersões de partículas sólidas em fluidos. Por atuarem como obstáculos à passagem do feixe de luz, as partículas acabam atuando como traçadores, revelando, por exemplo, seu posicionamento no meio no qual estão inseridas, sendo desta forma de grande utilidade para este estudo em questão.

2.3.3 Teoria de Mie

O fenômeno de turbidez pode ser analisado como o resultado final, macroscópico, gerado pelo espalhamento e absorção da luz ao passar por determinado meio, resultando, assim, em uma atenuação da radiação emergente como já explicado anteriormente. O fenômeno de espalhamento ocorre em meios com a presença de partículas da ordem do comprimento da radiação incidente e que possuem índices de refração diferente do meio ao qual estão inseridas. [45] A Figura 2.14 exemplifica o fenômeno de espalhamento gerado por uma partícula esférica. O vetor k_i denota a direção de

propagação do raio de luz incidente, ao passo que o vetor k_s representa o vetor resultante do espalhamento, com um ângulo de espalhamento Θ .

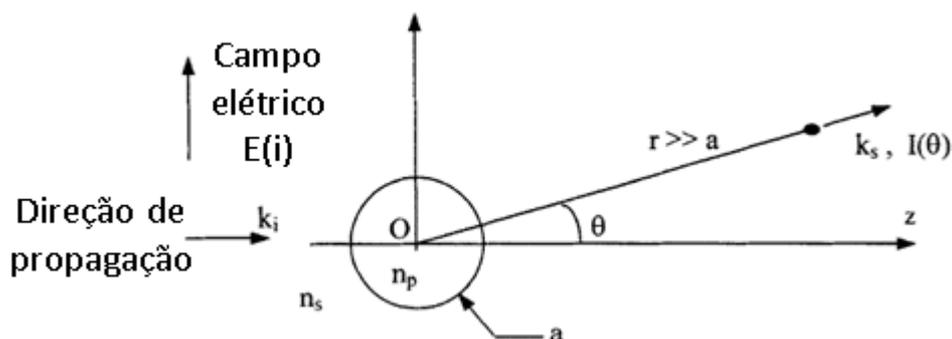


Figura 2.14 - Espalhamento elástico da luz gerada por uma partícula esférica. [45]

Basicamente, são três as principais teorias que regem o espalhamento gerado por radiações eletromagnéticas. Um dos primeiros estudos com relação ao espalhamento da luz ocasionado por partículas pequenas foi realizado por Lorde Rayleigh, que propôs uma solução do espalhamento dado por uma partícula dielétrica, com tamanho muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente, ($a < \lambda/20$). Posteriormente, a teoria de Rayleigh-Gans-Debye, foi formulada, para partículas não necessariamente esféricas, e com diâmetro da ordem ou superiores ao comprimento da radiação incidente. A terceira teoria empregada para descrever o fenômeno de espalhamento é a teoria de Mie, que se aplica para partículas esféricas, com tamanho da ordem do comprimento de onda da radiação incidente. Embora a solução proposta por Mie seja derivada do espalhamento da luz gerado por uma única partícula esférica, ela também se aplica ao espalhamento gerado por muitas partículas que estejam aleatoriamente distribuídas e estejam separadas por distâncias suficientemente maiores que o comprimento de onda da luz. [46]

Destas teorias, a de Mie é a que mais se ajusta ao espalhamento de partículas dispersas em blendas poliméricas, que é o foco desta pesquisa. Esta teoria fornece uma solução exata às equações de Maxwell que governam o problema relacionado com o espalhamento de luz por uma partícula isotrópica imersa em um meio isotrópico. De maneira geral, assume-se que a luz seja

monocromática, planar e com comprimento de onda (λ), da ordem de tamanho das partículas espalhadoras. A amplitude da luz espalhada, para uma esfera localizada entre dois polarizadores paralelos, é dada pela Equação 3.13 [45].

$$I_{//}(\Theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} \left\| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \cdot \left(e_{Bl} \cdot \frac{dP_{l(\cos\theta)}}{d(\cos\theta)} \cdot \text{sen}(\theta) - m_{Bl} \cdot \frac{P_{l(\cos\theta)}}{\text{sen}(\theta)} \right) \right\|^2 \quad (2.13)$$

Na Equação 2.13 os coeficientes e_{Bl} e m_{Bl} são formados por funções de Riccati e Bessel e dependem dos índices de refração das fontes de espalhamento (partículas) e do meio, do número $\frac{2\pi a}{\lambda}$ e das funções de primeira ordem de Legendre de grau l , $P_{(\cos(\theta))}^{(l)}$.

Como citado anteriormente, a ocorrência do fenômeno de espalhamento depende de uma diferença de índices de refração entre as fases presentes na mistura. De acordo com o gráfico da Figura 2.15 [45] pode-se observar que polímeros com índices de refração muito distintos, valores de m distantes de 1, tendem a gerar um nível maior de espalhamento, e por sua vez valores maiores de turbidez específica.

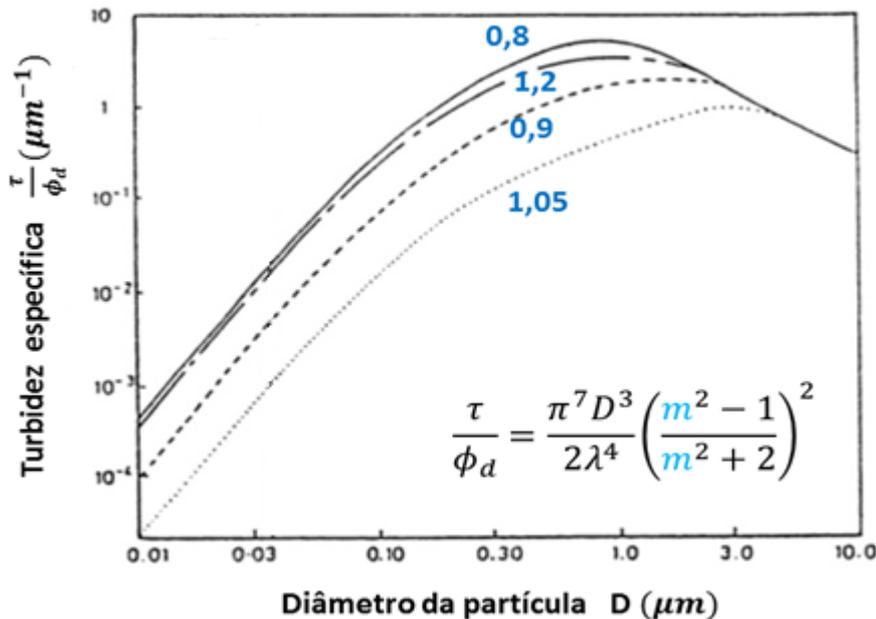


Figura 2.15 - Gráfico de Turbidez específica em função do diâmetro de partícula de fase dispersa. O valor de m na equação de turbidez específica é definido como a razão entre o índice de refração da partícula pelo índice de refração da matriz. [43]

Tendo em vista o objetivo desta pesquisa em identificar o espalhamento oriundo de partículas sólidas inorgânicas inseridas em uma blenda polimérica imiscível, o espalhamento gerado pela diferença de índices de refração entre as fases poliméricas deve ser minimizado. Isso pode ser realizado escolhendo-se polímeros com índices de refração próximos, porém que ao mesmo tempo sejam distintos do índice de refração das partículas inorgânicas, a fim de ressaltar o espalhamento dado pelas mesmas.

2.3.4 Espalhamento Único e Múltiplo da Luz

O espalhamento da luz pode ocorrer de maneiras distintas, dependendo fortemente da concentração dos pontos espalhadores que o feixe de luz venha a encontrar em seu percurso. Quando as partículas do meio estiverem sujeitas à somente radiação do feixe original, o espalhamento gerado por esta partícula é dito espalhamento único. Nesta situação existe uma relação de proporcionalidade entre a radiação incidente e espalhada, de acordo com o número de partículas espalhadoras presentes. Contudo, quando uma partícula é exposta à radiação previamente espalhada por outra partícula, tem-se a ocorrência do chamado espalhamento múltiplo, normalmente presente em sistemas concentrados, não havendo nesta ocasião a relação de proporcionalidade vista no caso anterior. [46] Um teste simples e conclusivo para verificação da ausência de espalhamento múltiplo pode ser feito dobrando-se a quantidade de partículas em uma determinada amostra. Se a intensidade do espalhamento gerado dobrar, temos então somente o espalhamento único atuando no experimento [47]. Rusu [45] propôs um critério para avaliação de situações em que o espalhamento múltiplo pode ser negligenciado sem grandes perdas como mostrado pela Equação 2.14, sendo que C_{vol} é a fração volumétrica das partículas esféricas, h é a espessura do sistema observado e “ a ” representa o raio da partícula.

$$C_{vol} \cdot \frac{h}{8a} \leq 0,2 \quad (2.14)$$

Em virtude das complicações decorrentes da ocorrência do espalhamento múltiplo, e sua difícil teorização, foram empregados neste trabalho sistemas poliméricos diluídos, favorecendo a ocorrência do espalhamento único.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fluxograma

A partir do modelo proposto na Figura 1.1, iniciou-se o processo de seleção dos materiais seguido pelas etapas subsequentes de processamento e caracterização como mostrado pelo fluxograma da Figura 3.1.

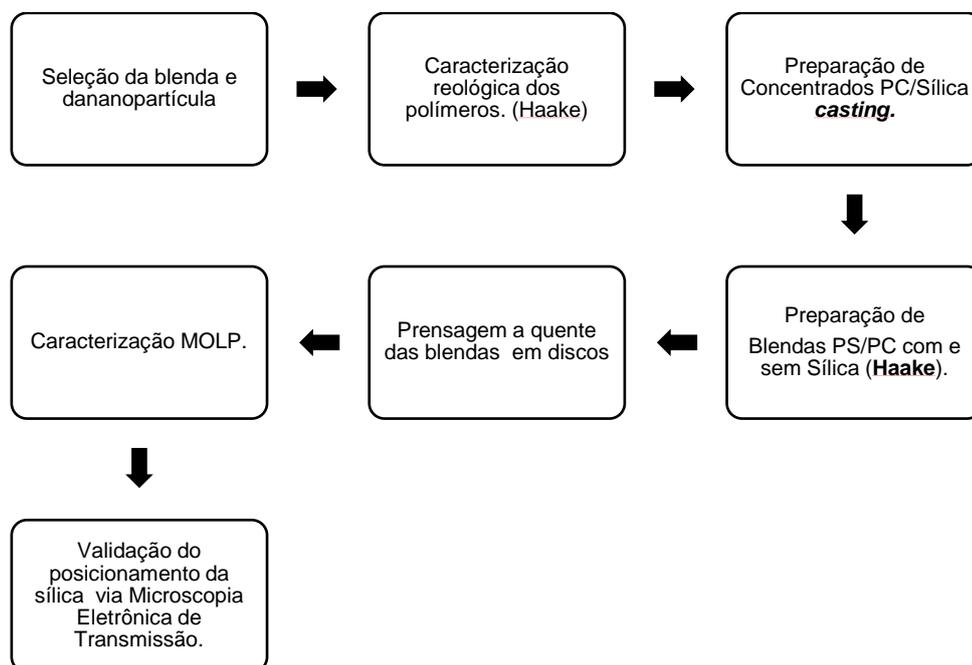


Figura 3. 1- Fluxograma experimental.

3.2 Materiais e Sistemas Modelos

A primeira etapa no processo de seleção dos materiais ocorreu com a escolha da partícula inorgânica. A decisão pelo emprego da nanosílica teve como princípio sua versatilidade resultando de diferentes tratamentos superficiais, o que possibilita o ajuste de sua tensão superficial e, portanto, de seu comportamento hidrofílico/hidrofóbico, possibilitando o controle de sua localização numa blenda polimérica imiscível. Tal fato aumenta o número de possibilidades desta partícula encontrar a interface da blenda, migrando de

uma fase de menor afinidade para outra, ou até mesmo por encontrar maior estabilidade na região interfacial. Para este trabalho foram selecionadas duas nanosílicas sintéticas comerciais produzidas pela EVONIK INDUSTRIES, AEROSIL A200 e AEROSIL R805. As duas sílicas são produzidas por processo pirogênico, em que o composto SiCl_4 é convertido em gás por meio de uma chama de oxi-hidrogênio. O composto reage espontaneamente com a fase intermediária H_2O sofrendo uma hidrólise, que resulta em dióxido de silício (SiO_2).[48] A Aerosil A200 é uma nanosílica sem tratamento superficial, portanto, hidrofílica, com grupos silanóis ($-\text{Si}-\text{OH}$) em sua superfície. A Aerosil R805 é uma nanosílica derivada da A200 com tratamento superficial com octilsilano, portanto, com grupos octilas ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$) em sua superfície, com caráter hidrofóbico. A Tabela 1 exibe algumas das propriedades das sílicas selecionadas para este estudo.

Tabela 1 – Propriedades das nanosílicas empregadas neste estudo.

Propriedades Nanosílica	A200	R805
Tamanho partícula primária (nm) [48]	12	12
Densidade (g/cm^3) [48]	2,20	2,20
Área superficial (m^2/g) [48]	150	150
Índice de refração [49]	1,46	1,46
Tratamento superficial [48]	-	Octilsilano
Tensão superficial (mN/m) [48]	80	32
Caráter [48]	Hidrofílico	Hidrofóbico

Com vista aos objetivos deste estudo, iniciou-se um processo de seleção de polímeros baseando-se em critérios microrreológicos (composição, tensão interfacial e razão de viscosidades) e ópticos (transparência e índice de refração, concentração e tamanho da partícula da fase dispersa), aliados às características de tamanho e energia superficial das nanosílicas hidrofílica e hidrofóbica, de tal maneira a gerar os padrões de espalhamento de luz dos três sistemas poliméricos modelos representados na Figura 1.1.

Com o intuito de ressaltar o espalhamento oriundo das nanopartículas de sílica, buscou-se o emprego de polímeros amorfos com índices de refração próximos entre si, como o PS e o PC, minimizando o espalhamento oriundo da

blenda formada (Figura 2.15). Par polimérico este que também devesse possuir índice de refração diferentes do índice de refração das nanopartículas de sílica, e assim promover espalhamento em decorrência das diferentes posições da sílica inserida na blenda polimérica.

Outro aspecto aliado a este requisito consistiu na busca por um tamanho da partícula da fase dispersa que estivesse de acordo com a teoria de espalhamento de Mie, que por sua vez, retrata o espalhamento de partículas esféricas da ordem do comprimento de onda da luz visível. Dessa maneira, considerando a radiação proveniente da luz visível, o diâmetro das partículas de fase dispersa almejado deveria se encontrar no intervalo de 700 – 400 nm. Ajustes realizados na concentração de fase dispersa permitem que determinados tamanhos de partícula sejam obtidos considerando o fato que a técnica de turbidimetria empregada possui certas limitações para valores relativamente elevados da concentração de fase dispersa, em virtude da ocorrência de espalhamento múltiplo.

Com estas informações, utilizou-se o modelo de Serpe (Equação 2.7) para estimar os diferentes tamanhos de fase dispersa em uma blenda PS/PC em função concentração de PC, da razão de viscosidades e da tensão interfacial dos polímeros. Com isso, chegou-se em duas regiões possíveis de se obter o tamanho de partícula desejado, razão de viscosidade 0,1 a 0,2 e de 5 a 10. Além disso, Han e Lee [39,40] concluíram que a formação de uma morfologia de partícula de fase dispersa durante o processo de mistura ocorre de maneira mais favorável quando a razão de viscosidade é maior que 1. Dessa maneira, optou-se pela escolha de materiais comerciais que pudessem alcançar valores de razão de viscosidade próximos do calculado pelo modelo a fim de permitir um tamanho de partícula adequado mesmo com concentrações de fase dispersa baixas, em torno de 5% em massa. O gráfico da Figura 3.2 obtida pela equação 2.7 mostra as razões de viscosidade dos polímeros ($\eta_{\text{dispersa}}/\eta_{\text{matriz}}$) possíveis para se gerar um tamanho de fase dispersa em torno de 450 nm a 750 nm, em uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} para a blenda PS/PC cuja tensão interfacial é de 0,21 mN/m. (Apêndice A)

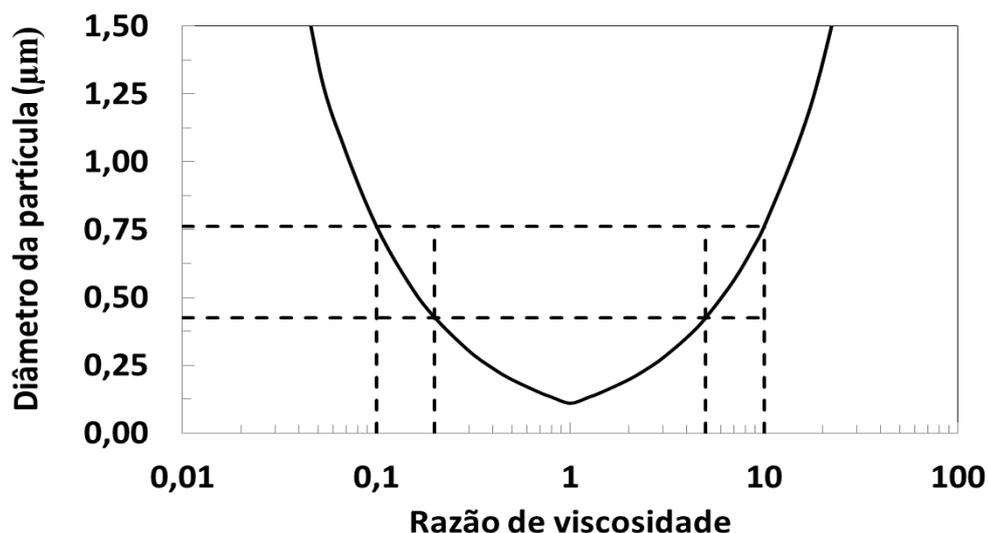


Figura 3.2 - Curva de tamanho da partícula da fase dispersa da blenda PS/PC 95/5 em função da razão de viscosidades dos polímeros, a temperatura de 240°C. A região hachurada simboliza a região almejada pelo autor, como sendo a ideal para se alcançar partículas fase dispersa na região da radiação visível, que possibilita um maior nível de espalhamento.

Outro aspecto considerado durante a etapa de seleção da blenda consistiu na análise do posicionamento das partículas de nanosílica através do cálculo dos valores de tensão interfacial e parâmetro de molhamento. Embora os cálculos realizados tornaram-se uma ferramenta essencial para nortear a busca da blenda que mais se adequasse as necessidades da pesquisa, pode-se evidenciar certa imprecisão nos resultados quando extrapolados para altas temperaturas. Os dados utilizados nas estimativas tinham como referência a temperatura de 25°C criando, portanto, um cenário bastante distinto que o encontrado no processo de mistura com temperaturas da ordem de 200 – 260°C. Para minimizar este efeito, os valores de índice de refração e tensão superficial, foram corrigidos de acordo com seus coeficientes de variação de temperatura encontrados na literatura, possibilitando menores erros com relação à escolha da blenda baseada nos índices de refração e no posicionamento das partículas de nanosílica. Os valores do coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) e do coeficiente de variação da tensão interfacial com a temperatura para alguns dos polímeros

pré-selecionados pelos 3 critérios anteriormente citados são mostrados na Tabela 2. [50-52]

Tabela 2 - Coeficiente de variação do índice de refração e de tensão superficial com a temperatura. [50-52]

Polímero	Coef. Variação Índice de Refração (dn/dT) (K⁻¹)	Coef. Variação Tensão Superficial (mN/mK)
Poliestireno (PS)	-1,42 x 10 ⁻⁴	-0,072
Policarbonato (PC)	-9,00 x 10 ⁻⁵	-0,04

Com intuito de criar um modelo que permitisse atuar com os diversos parâmetros envolvidos, foi desenvolvida uma planilha em Excel que possibilitou a correlação de maneira simultânea de variáveis de tensão interfacial, tamanho de partícula e parâmetro de molhamento, corrigidos de acordo com a temperatura e composição desejada. Isso permitiu identificar situações em que as partículas de sílica por influência direta da temperatura se posicionavam exclusivamente em uma das fases ou na interface da blenda, bem como possibilitar a previsão do tamanho final da partícula de fase dispersa.

Como resultado final do processo de seleção, chegou-se a conclusão que a blenda constituída de matriz de poliestireno (PS) com, a princípio, 5% de fase dispersa de policarbonato (PC) satisfazia os requisitos ópticos. O gráfico apresentado na Figura 3.3 exibe o resultado simulado para a variação do índice de refração em função da temperatura para alguns polímeros até os valores de suas respectivas Tg's. Dados foram extrapolados (linhas pontilhadas) até 260° empregando o mesmo coeficiente dn/dT. A pequena diferença entre os índices refração aliada a uma pequena variação entre si com o aumento da temperatura resultaram na escolha do par polimérico PS/PC do ponto de vista óptico. Outra consideração com relação a esta avaliação é de que a variação (dn/dT) da sílica foi considerada desprezível em virtude de sua relativa estabilidade as temperaturas deste estudo.

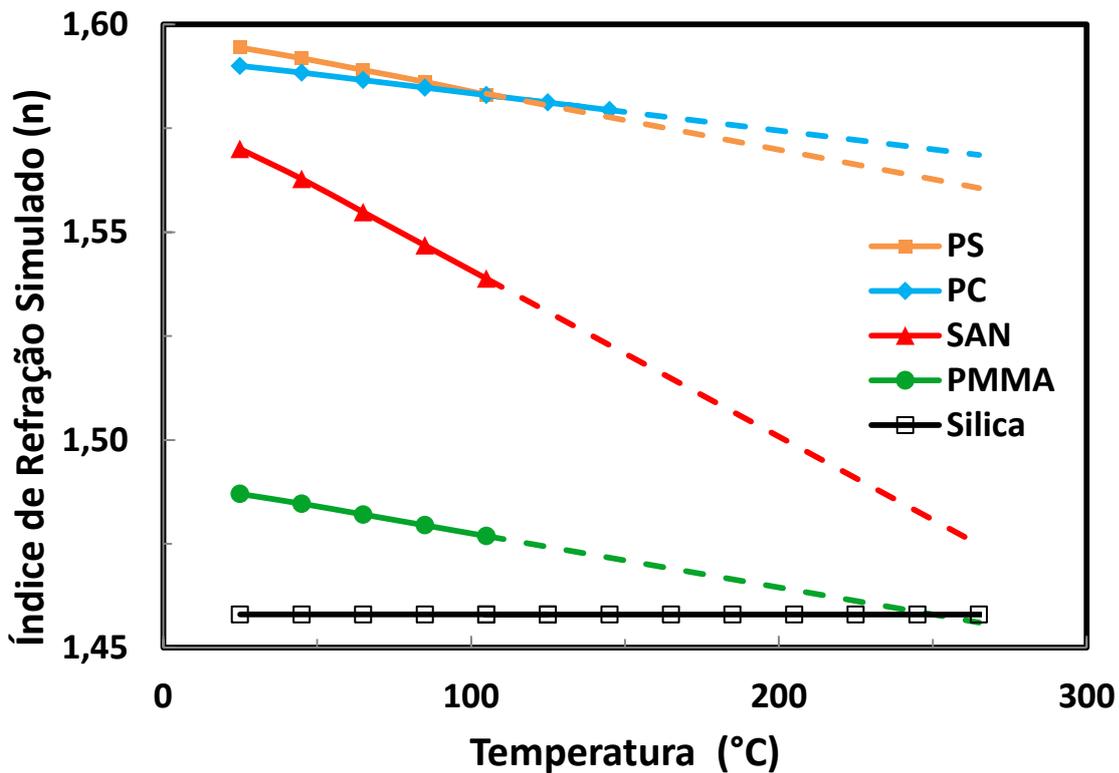


Figura 3.3 – Variação dos índices de refração com a temperatura para alguns polímeros pré-selecionados até os valores de suas respectivas Tg's. Dados foram extrapolados (linhas pontilhadas) até 260° empregando o mesmo coeficiente dn/dT . O índice de refração da sílica foi considerado constante com a temperatura.

Além de satisfazer os requisitos ópticos com tamanho de fase dispersa adequado, e diferença de índices de refração pequena, a blenda PS/PC permitiu que na temperatura de 180°C e 200°C, uma das sílicas selecionadas se posicionasse na interface das fases. A Tabela 3 mostra o resultado dos cálculos de parâmetro de molhamento de acordo com a equação 2.8 para diferentes temperaturas, para as duas sílicas empregadas no estudo. Os valores de tensão superficial foram corrigidos por meio do coeficiente de variação da tensão superficial com a temperatura (Apêndice A).

Tabela 3 - Posicionamento de partículas de nanosílica hidrofílica e hidrofóbica numa blenda imiscível em função da temperatura.

Temp. (°C)	Sílica	Tensão Interfacial (mN/m)			Parâmetro de molhamento (ω)	Localização prevista
		γ_{PS-PC}	γ_{S-PS}	γ_{S-PC}		
180	Hidrofílica (A200)	0,26	29,46	27,40	-7,89	PC
	Hidrofóbica (R805)		4,27	4,17	-0,39	Interfase
200	Hidrofílica (A200)	0,23	28,72	26,52	-9,54	PC
	Hidrofóbica (R805)		4,81	4,89	0,35	Interfase
220	Hidrofílica (A200)	0,21	27,92	25,64	-11,02	PC
	Hidrofóbica (R805)		5,47	5,80	1,57	PS
240	Hidrofílica (A200)	0,21	27,25	24,77	-11,89	PC
	Hidrofóbica (R805)		6,29	6,96	3,19	PS
260	Hidrofílica (A200)	0,22	26,54	23,89	-11,85	PC
	Hidrofóbica (R805)		7,33	8,42	4,89	PS

O fato de existir um tipo de sílica retida na interface e outra na fase PC é extremamente interessante, pois permite que os resultados obtidos sejam balizados por uma contra prova com relação ao posicionamento final das partículas inorgânicas.

A partir da metodologia de seleção empregada, foi determinado que os materiais que mais se adequariam as necessidades deste estudo seriam o Poliestireno atuando como matriz e o Policarbonato como fase dispersa. Os grades selecionados foram o Poliestireno N1921 da empresa Innova com índice de fluidez de 20 g/10min (ASTM D1238; 200°C/5Kg) e um grade de Policarbonato Lexan 103R fornecido pela Sabic Innovative Plastics com índice de fluidez de 7,4 g/10min (ASTM D1238: 300°C/1,2Kg).

Tabela 4 - Propriedades dos polímeros selecionados para elaboração da blenda modelo. [49]

Propriedades Polímeros	PS (N1921)	PC (103R)
Índice de refração	1,594	1,590
Tg (°C) @ 25°C	95	146
Razão de Torque 200°C		4,4
Densidade (g/cm ³)	1,05	1,20

A partir do sistema modelo idealizado na Figura 1.1, chegou-se aos materiais mais adequados à observação dos fenômenos de espalhamento e assim possibilitar o posicionamento e detecção das nanopartículas de sílica na interface da blenda polimérica imiscível.

3.3 Processamento das Blendas

As nanopartículas de sílica foram previamente incorporadas no PC, a fim de garantir maior grau de dispersão e homogeneidade de distribuição das nanopartículas de sílica na blenda. A incorporação das nanopartículas na fase polimérica foi realizada em duas etapas, com a primeira etapa sendo a dispersão da nanopartícula em pó em clorofórmio seguida de sonicação em um ultrassom modelo Sonics VCX130 durante 10 minutos. Concomitante a isto, uma solução de policarbonato em clorofórmio foi preparada, com auxílio de uma placa aquecida e agitador magnético, até completa solubilização do sistema. Em seguida, a dispersão de nanosílica foi incorporada ao mesmo recipiente da solução de policarbonato, e mantido este novo sistema (PC/Sílica/Clorofórmio) por mais 10 minutos sob agitação para completa homogeneização. Por final, a mistura foi vertida em uma placa de vidro para evaporação do solvente em capela. A escolha do clorofórmio como solvente foi baseada em sua capacidade de solubilização do policarbonato e principalmente pela sua alta volatilidade. O material resultante da evaporação do solvente foram concentrados de PC/Sílica com concentrações 80/20 e 90/10

(% em massa) os quais foram incorporados na matriz de poliestireno por mistura no estado fundido.

A incorporação dos concentrados de PC/sílica na matriz de PS ocorreu em um reômetro de torque (HAAKE Rheocord) equipado com uma câmara de mistura (Rheomix 600p com 69 cm³), com dois rotores contra-rotacionais. A temperatura de mistura foi programada em 240°C, a velocidade de rotação em 100 rpm e o tempo de mistura em 10 min.

As blendas obtidas foram prensadas a 180°C na forma de discos de aproximadamente 3,0 cm de diâmetro e espessura de 1000 µm, para análise no sistema CSS450 do microscópio óptico.

3.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi escolhida como uma ferramenta de validação do posicionamento teórico previsto pelos cálculos de parâmetro de molhamento das nanopartículas de sílica na blenda polimérica. As amostras processada no reômetro de torque foram embutidas num molde polimérico com auxílio de uma resina epóxi. Seções ultrafinas (70 nm espessura) foram cortadas na temperatura ambiente usando um ultramicrotomo modelo Leica Reichert Ultracut equipado com uma faca de diamante. Os filmes obtidos pelo corte foram coletados e depositados sobre uma grade de Cobre de 200 mesh e em sequência secas em um papel filtro. A morfologia de fases das blendas poliméricas foi examinada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) empregando um microscópio modelo Philips CM 120 com uma voltagem de aceleração de 120 KV. Para as análises em questão não houve necessidade de tingimento da amostra para se criar um contraste entre as fases, uma vez que o feixe de elétrons ao atravessar a amostra, interage de maneira diferencial entre a fase polimérica e partículas inorgânicas de sílica, resultando no contraste.

3.5 Caracterização por Microscopia Óptica

O uso do microscópio óptico (MO) se apresenta como uma ferramenta fundamental para monitoramento do posicionamento diferencial das nanopartículas na blenda polimérica.

Foi utilizado um microscópio Leica DMRXP acoplado a uma câmera digital e um sistema de estágio a quente, Cambridge Shearing System (CSS450) da empresa Linkam Scientific Instruments. Este sistema CSS450 é constituído de duas placas paralelas, nas quais existe em sua região central um conjunto com duas janelas de quartzo, entre as quais a amostra polimérica é alocada e o feixe de luz é transmitido. Além da variação de temperatura de -50°C – 450°C , com diferentes taxas de aquecimento, há também a possibilidade de cisalhamento do filme/fibra polimérica, atuando de maneira semelhante ao reômetro de placas paralelas. As placas ainda podem ser afastadas/aproximadas, alterando-se assim o espaçamento entre as mesmas, e por consequência o nível de cisalhamento aplicado no material.

As medidas conduzidas no microscópio são feitas por meio de um conjunto de detectores constituído por duas LDR. Um fotoresistor é responsável pela leitura de turbidez, ao passo que a outra, acoplada logo após o analisador atua medindo as variações de birrefringência no material. A variação de resistência é transformada por um conversor em variação de voltagem, e transmitido para uma placa de leitura de dados National Instruments (NI6218). Com auxílio de um *software* especificamente desenvolvido pelos alunos do grupo em plataforma LabView, torna-se possível avaliar possíveis alterações morfológicas da amostra diante da ação de cisalhamento e/ou temperatura. A Figura 3.4 mostra uma foto do conjunto formado pelo microscópio e placas de aquecimento, bem como o sistema de fotoresistores.

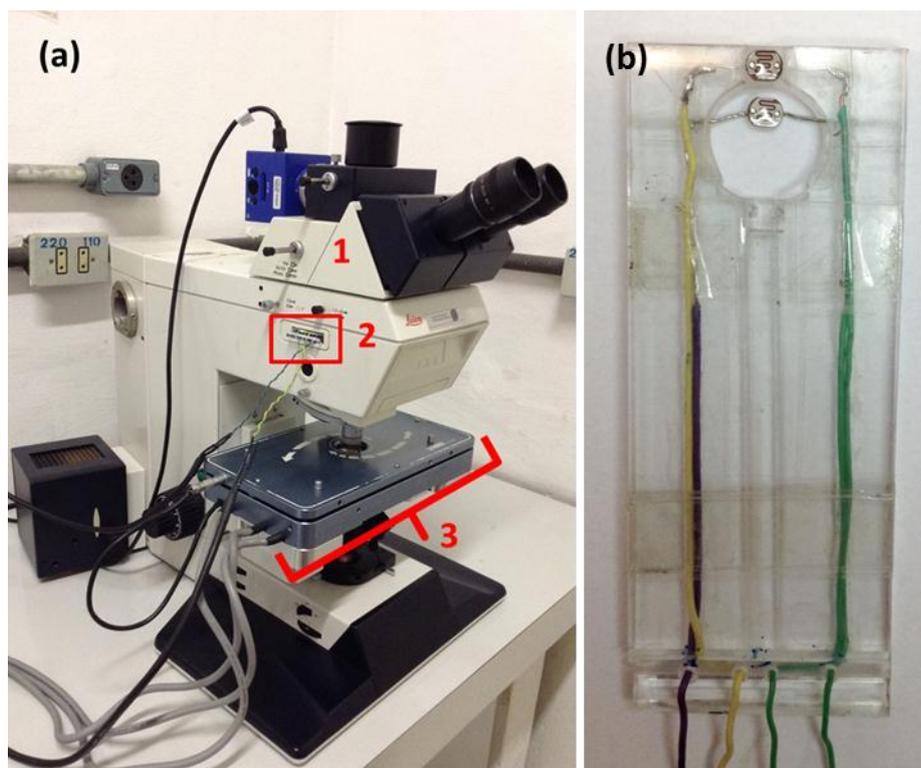


Figura 3.4 - a) conjunto formado pelo 1) Microscópio Leica DMRXP, 2) placas de aquecimento CSS450 e 3) fotodetectores, e b) detalhe dos dois fotoresistores um para análise de Turbidez e outro para Birrefringência.

As amostras utilizadas nas análises no microscópio foram preparadas em reômetro de torque e posteriormente prensadas na forma de discos finos, próprios para utilização no microscópio.

Os ensaios foram realizados com diferentes amostras dos polímeros puros e da blenda PS/PC sem a presença de sílica em um primeiro momento, e posteriormente com a sílica hidrofílica e hidrofóica dispersas em diferentes amostras. A partir deste cenário, foram avaliados isoladamente os efeitos ópticos da presença de uma fase dispersa de Policarbonato na matriz de Poliestireno, e depois os efeitos das diferentes Sílicas na blenda PS/PC. Os ensaios foram conduzido variando-se a temperatura, passando pela T_g das fases poliméricas presentes, até aproximadamente 200°C . No primeiro aquecimento, buscou-se remover imperfeições superficiais e qualquer presença de tensões residuais, para que nos próximos ciclos térmicos somente os efeitos morfológicos fiquem evidentes.

3.5.1 Sistema de detecção (LDR)

O sistema de detecção é composto de fotoresistores (LDR – *Light Dependent Resistor*). Este sensor é constituído de um material semiconductor com baixo nível de dopagem e dois eletrodos metálicos para aplicação de tensão externa. Com a variação da intensidade da radiação incidente o detector é capaz de mudar a sua resistência elétrica. A variação da resistência do sensor é inversamente proporcional à intensidade de luminosidade, tendo sua resistência máxima na total ausência de luz. A Figura 3.5 ilustra um esquema de uma LDR. A sensibilidade de um fotoresistor está relacionada ao tipo de substrato foto-sensível utilizado e a faixa de comprimento de onda de luz utilizada. Para este trabalho foi utilizado a LDR composta de Sulfeto de Cádmio (CdS), que possui uma alta sensibilidade na faixa de comprimento de ondas da luz (750nm - 450nm).

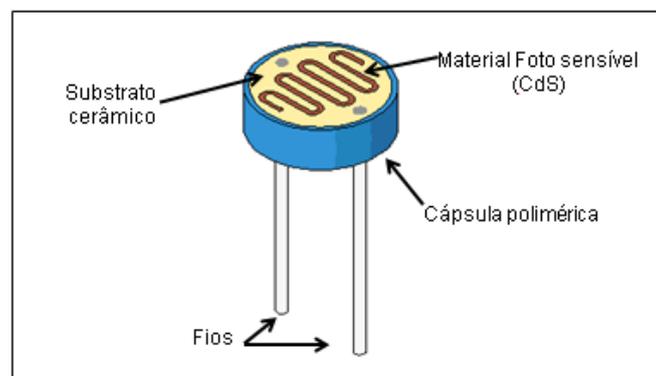


Figura 3.5 - Ilustração de um fotoresistor (LDR) de sulfeto de Cádmio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Definição das Razões de Torque dos Polímeros e da Temperatura de Processamento das Blendas

A partir dos cálculos de estimativa do tamanho de partícula de fase dispersa segundo o modelo de Serpe (Figura 3.2), verificou-se a necessidade da busca por razões de viscosidades PC/PS na faixa de 5 a 10, para se chegar a tamanhos de partículas da fase minoritária de PC entre 400 – 700 nm. Dessa maneira, foram realizadas medidas de torque no reômetro (HAAKE Rheocord) equipado com uma câmara de mistura (Rheomix 600p) para as fases PS e PC em diferentes temperaturas, e em seguida calculada a razão de torque entre as fases poliméricas em cada temperatura. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5. A partir da avaliação dos resultados decidiu-se em processar as primeiras blendas no reômetro de torque em temperaturas mais elevadas, a fim de garantir um aumento da razão de torque, embora isso pudesse causar alguma pequena alteração no posicionamento das nanopartículas segundo os cálculos de parâmetro de molhamento.

Tabela 5 – Razão de torque obtida no reômetro de torque em diferentes temperaturas.

	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C	280 °C
Matriz PS N1921 Fase disp. PC 103R	4	7	11	11	16

Após a mistura no reômetro de torque e prensagem do material, as amostras processadas a 220°C foram inicialmente analisadas no estereomicroscópio modelo Motic SMZ -143. As imagens evidenciaram regiões contendo grandes aglomerados de PC/Silica, resultando em um baixo nível de dispersão. Tendo em vista uma baixa capacidade de mistura do reômetro de torque, novas misturas foram realizadas aumentando-se a temperatura de processo para 240°C. As imagens obtidas no estereomicroscópio mostraram

que nesta temperatura, havia uma melhora no nível de dispersão dos concentrados PC/Sílica, definindo esta como a temperatura de processamento a ser empregada.

A Figura 4.1 mostra uma imagem obtida em um estereomicroscópio com a blenda PS/PC/Sílica hidrofílica (95/4/1) processada no reômetro de torque com temperatura programada em 220°C e 240°C, velocidade de rotação de 100rpm e tempo de mistura de 10 minutos.

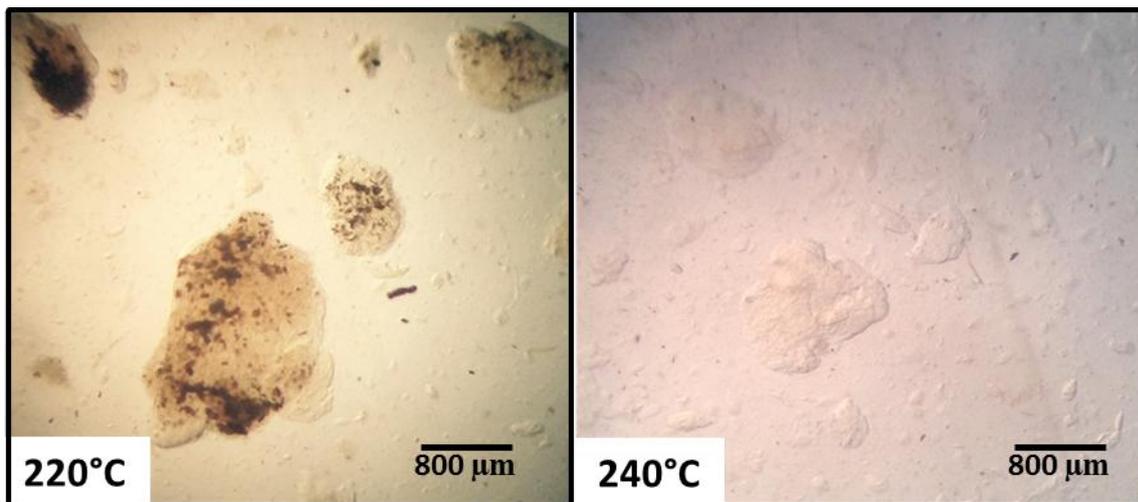


Figura 4.1 - Amostra da blenda PS/PC/Sílica hidrofílica (95/4/1) processada em reômetro de torque à 210°C e a 240°C, 100 rpm por 10 minutos.

Embora a melhora no nível de dispersão em temperaturas acima de 240°C pudesse ser claramente notada, ainda não se havia uma definição clara de uma possível transição atribuída a esta temperatura. Em ensaios subsequentes no microscópio óptico em filmes de PC puro e PC/Silica produzidos por *casting*, pode-se observar que próximo da temperatura de 230°C havia uma redução expressiva da turbidez das amostras. Após pesquisa bibliográfica, atribuiu-se este fenômeno como sendo uma transição líquido-líquido (T_u), e que será abordado mais detalhadamente à frente.

Um aspecto importante a ser ressaltado, consiste no fato que os cálculos do parâmetro de molhamento mostravam que o posicionamento das nanopartículas de sílica era favorecido em temperaturas mais baixas, próximas a 200°C.

Embora os cálculos (Tabela 3) demonstrem que nas temperaturas de 180°C e 200°C seja possível obter condições termodinâmicas para posicionamento da sílica na interface, na prática, como mostrado na Figura 4.1, não foi possível processar as blendas nestas condições. Dessa maneira, decidiu-se aumentar a temperatura de processamento para 240°C para assim possibilitar dispersão das fases poliméricas, embora isso pudesse implicar em posicionamento das nanopartículas ligeiramente diferentes dos modelos idealizados na Figura 1.1.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para identificar o real posicionamento das nanopartículas de sílica e avaliar as morfologias das blendas. A Figura 4.2 mostra morfologias típicas das blendas PS/PC/Sílica com composição 95/4/1 contendo as nanosílicas hidrofílica (hl-) e hidrofóbica (hb-).

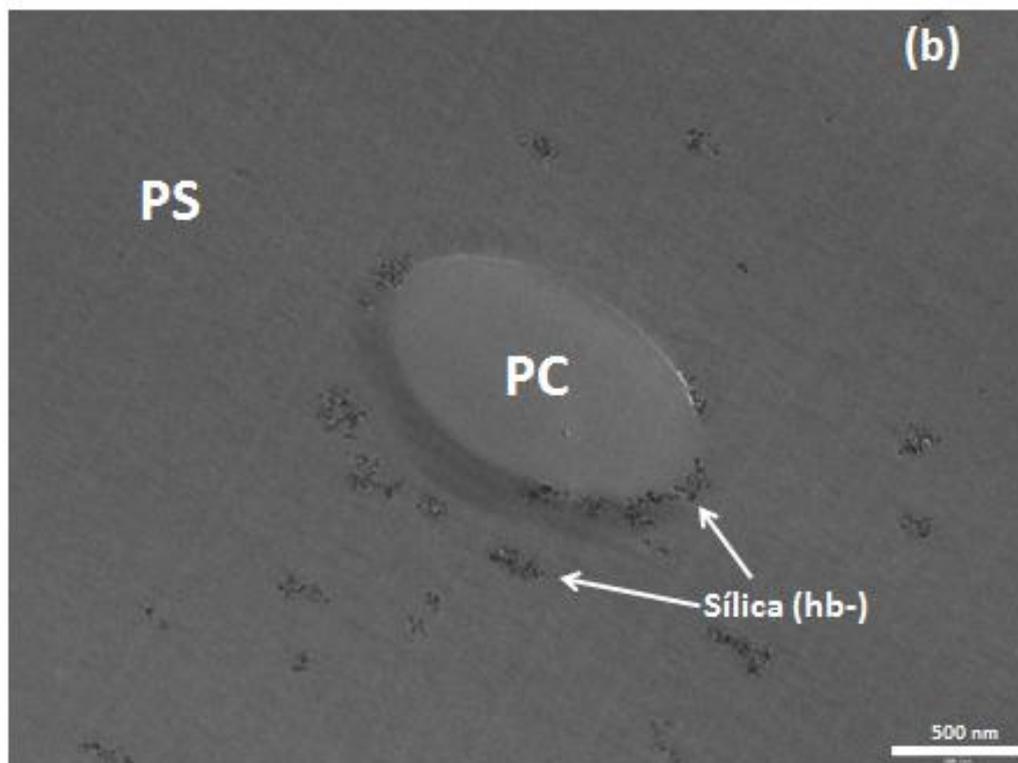
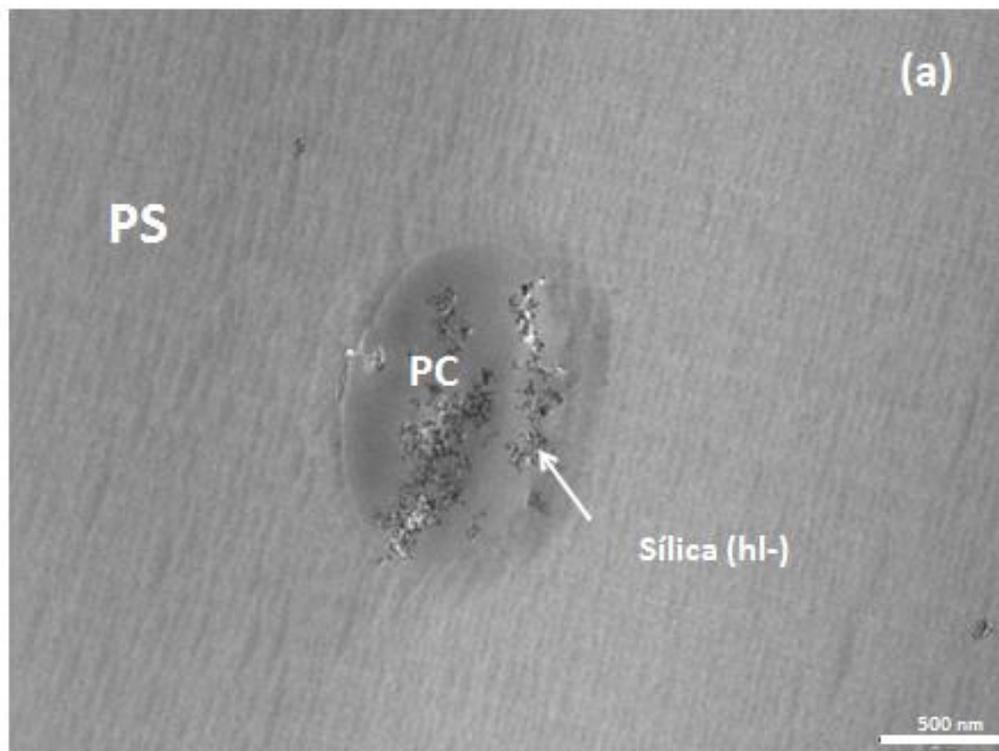


Figura 4.2 - Micrografias obtidas por MET da blenda PS/PC/Sílica com composição 95/4/1 com sílica hidrofílica (a) e hidrofóbica (b).

As micrografias obtidas mostram partículas de policarbonato com diâmetro de aproximadamente 2 μm , o que é o dobro do valor previsto pela relação de Serpe (Figura 3.2). A simulação foi realizada empregando-se razão de torque de 11 (onze) obtida através de análises dos polímeros puros no reômetro de torque a 240°C. Tal discrepância pode ser atribuída ao fato de que as nanopartículas ao serem previamente dispersas com concentração de 10 e 20% em peso no PC acarretaram em aumento da viscosidade do PC e assim uma maior dificuldade de quebra da partícula dispersa durante o processamento da blenda. Outro aspecto importante reside na maior tendência da sílica hidrofílica em gerar aglomerados maiores em comparação com a sílica hidrofílica, que se apresenta melhor dispersa, como mostrado na Figura 4.2 b.

A Figura 4.2 (a) mostra que a nanosílica hidrofílica aparece na forma de aglomerados localizados preferencialmente na fase minoritária PC, o que está em concordância com as previsões iniciais baseadas no parâmetro de molhamento (Tabela 3). Além disto, alguns dos aglomerados de nanosílica se deslocaram para a fase matriz (PS) e outros para a interface da blenda polimérica. Por outro lado, a nanosílica hidrofóbica se apresenta na forma de pequenos agregados, os quais alguns migraram para fora da fase minoritária PC, espalhando-se na matriz de PS (Figura 4.2 (b)) como previsto pelos cálculos iniciais, ao passo que outros ficaram retidos na região da interface da blenda PS/PC. A partir das micrografias obtidas no MET, fica claro que a localização final das nanopartículas de sílica previamente dispersas na fase minoritária PC, é guiada não somente por uma força motriz termodinâmica ditada por variáveis como a tensão superficial entre os componentes da blenda, ou seja, limitações ditadas pela química de superfície; mas sim pela ação conjunta deste fatores com a componente cinética relacionada ao processamento, como tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e tempo de mistura.

Embora para a estimativa da localização das sílicas hidrofílicas e hidrofóbicas nas blendas alguns dados tenham sido estipulados por meio da experiência dos pesquisadores, como a taxa de cisalhamento efetiva no reômetro de torque Haake e a viscosidade da blenda que por se tratar de um

sistema bastante diluído foi considerada como a viscosidade da matriz (PS), os cálculos empregados se mostraram bastante satisfatórios na previsão da localização das nanopartículas.

4.3 Microscopia Óptica

4.3.1 Polímeros Puros e Blendas Poliméricas

As primeiras medidas no microscópio óptico buscaram estabelecer uma metodologia que tornasse possível identificar padrões de espalhamento característicos de cada amostra e que refletissem o posicionamento diferencial das nanopartículas nas fases envolvidas. A metodologia consolidada consistia de sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamentos na faixa de temperatura de 70 – 200 °C, a uma taxa de 15°C/min, englobando as temperaturas de transição vítrea dos polímeros envolvidos PS ($T_g = \sim 95^\circ\text{C}$) e PC ($T_g = \sim 140^\circ\text{C}$). O primeiro aquecimento realizado em cada amostra tinha por objetivo remover a história térmica de processamento e também reduzir os efeitos de espalhamento na superfície decorrente de imperfeições superficiais no filme, e ao mesmo tempo fixar a espessura do mesmo reduzindo para 500µm.

Inicialmente foram analisados três tipos de amostras: PS e PC puros produzidos a partir da prensagem de *pellets* a 180°C, blendas PS/PC 1, 5 e 10% em massa e blendas PS/PC/Sílica (95/4/1) e (95/4,5/0,5) com sílicas hidrofílica quanto hidrofóbica. Todas as blendas foram processadas a 240°C, plotados em gráficos de intensidade de luz transmitida (1/Turbidez) em função da temperatura.

A Figura 4.3 mostra os resultados obtidos para as amostra de polímeros puros (PS e PC) Figura 4.3 (a) e as blendas PS/PC com 1, 5 e 10% em peso de policarbonato Figura 4.3(b).

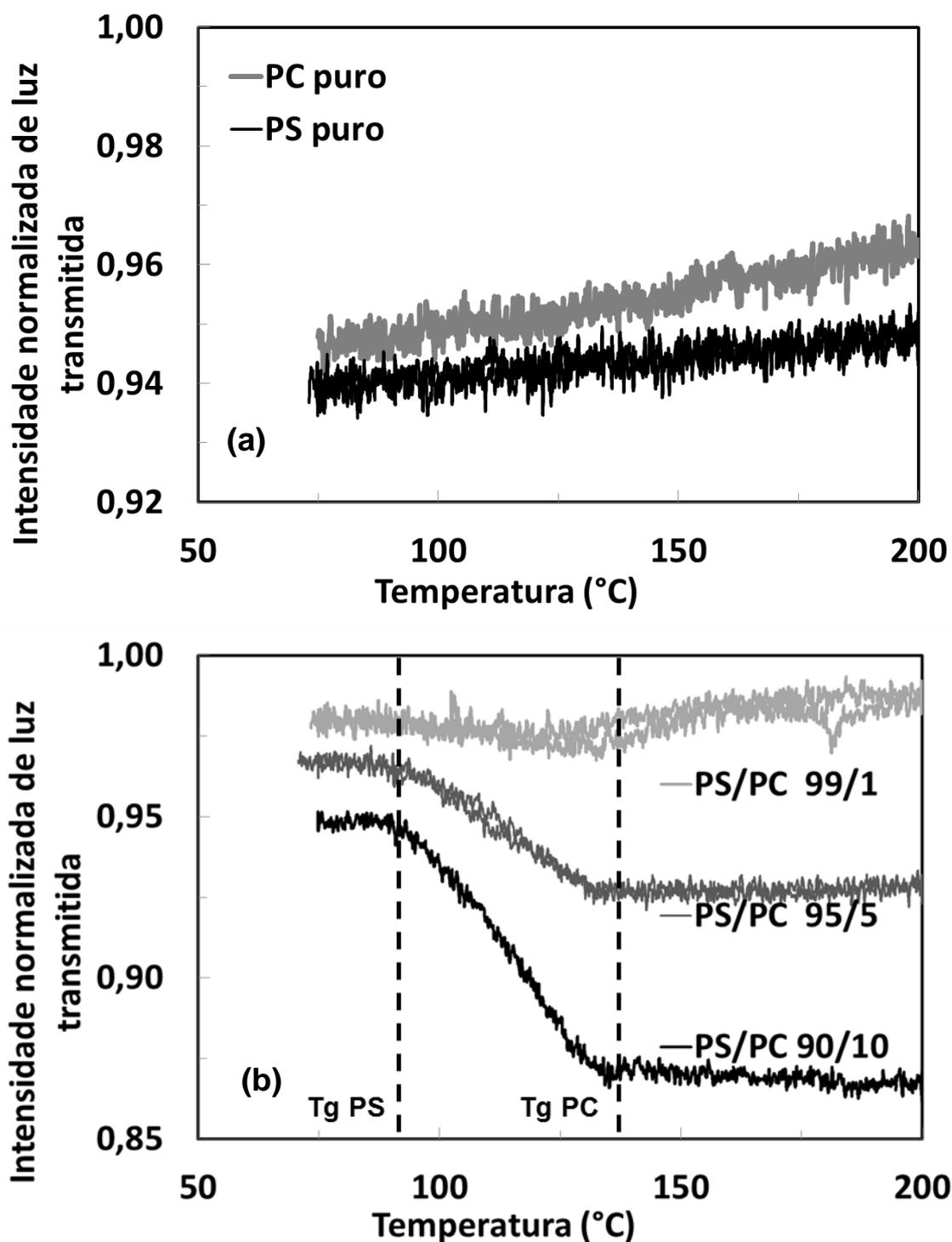


Figura 4.3 - Intensidade normalizada de luz transmitida como função da temperatura para: a) PS e PC puros; b) blendas PS/PC com 1, 5 e 10% em peso de PC. As linhas tracejadas indicam as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polímeros puros.

A Figura 4.3 (a) mostra o comportamento das curvas de intensidade de luz transmitida em função da temperatura para os polímeros puros PS e PC. As

curvas mostram altos níveis de transmitância de luz, que aumentam a uma taxa constante e pequena. Embora o comportamento teórico esperado seja de um nível de espalhamento constante com a variação da temperatura, as amostras ainda possuem interfaces seja com as janelas de vidro do microscópio ou pequenas impurezas, as quais são reduzidas com o aumento da temperatura e assim acarretando uma diminuição sensível no espalhamento gerado.

A Figura 4.3 (b) mostra o comportamento das blendas PS/PC com diferentes composições de fase dispersa polimérica, exibindo uma grande dependência do nível de espalhamento gerado com a temperatura, principalmente na região entre as Tg's das fases poliméricas, PS (~95°C) e PC (~140). Com o aumento da temperatura, ao passar pela região entre as Tg's da matriz e da fase dispersa, inicia-se uma redução de forma sigmoideal da intensidade normalizada de luz transmitida, ou seja, um aumento do espalhamento (i.e. aumento de turbidez) da amostra, e que é acentuado com o aumento do teor de fase dispersa presente. O fenômeno de espalhamento de luz em sistemas contendo partículas dispersas é dependente basicamente de três fatores;

- (i) **Número de partículas espalhadoras:** O aumento do número de fontes espalhadoras de luz (i.e. aumento do teor de fase dispersa, no caso PC) aumenta a turbidez, fenômeno este que pode ser observado através da redução da intensidade normalizada de luz transmitida.
- (ii) **Tamanho médio das partículas:** durante os ciclos de aquecimento/resfriamento mudanças no tamanho médio das partículas de fase dispersa poderiam causar alterações no nível de turbidez. Este efeito pode ser desprezado considerando que a contribuição da expansão térmica para o aumento da partícula seria de apenas ~6% durante o intervalo de 150°C empregado durante os ciclos térmicos.
- (iii) **Espalhamento na seção transversal:** O efeito do espalhamento da luz na seção transversal de uma partícula é dependente da área de secção transversal projetada da partícula (a sua alteração já é desprezada pelo

item anterior) e da razão entre os índices de refração entre a fase minoritária e a matriz, dada por $m = n_{PC}/n_{PS}$. Esta segunda afirmação será discutida à frente.

A variação do índice de refração relativo (m) é decorrente do comportamento termo-óptico dos índices de refração de cada material. A taxa de variação dos índices de refração com a temperatura é controlada pelo coeficiente dn/dT . O gráfico simulado da Figura 4.4 representa as mesmas curvas da Figura 3.3 para a variação de n com a temperatura, mas agora com ênfase para as curvas referentes ao comportamento do PS e do PC. Um aspecto importante a ser destacado é que tanto abaixo quanto acima da T_g dos referidos polímeros, os valores de dn/dT podem ser considerados constantes, uma vez que de modo geral para polímeros amorfos a transição mais pronunciada seja a T_g . Contudo, decorrente da temperatura de transição vítrea alterar consideravelmente o estado de mobilidade das cadeias poliméricas, ao passar por esta temperatura os valores do índice de refração tendem a continuar reduzindo, mas agora a uma taxa mais acentuada. Dessa maneira novos valores de dn/dT foram estipulados para deixar a estimativa mais próxima da realidade, levando a uma mudança de declividade ao passar pelas T_g 's.

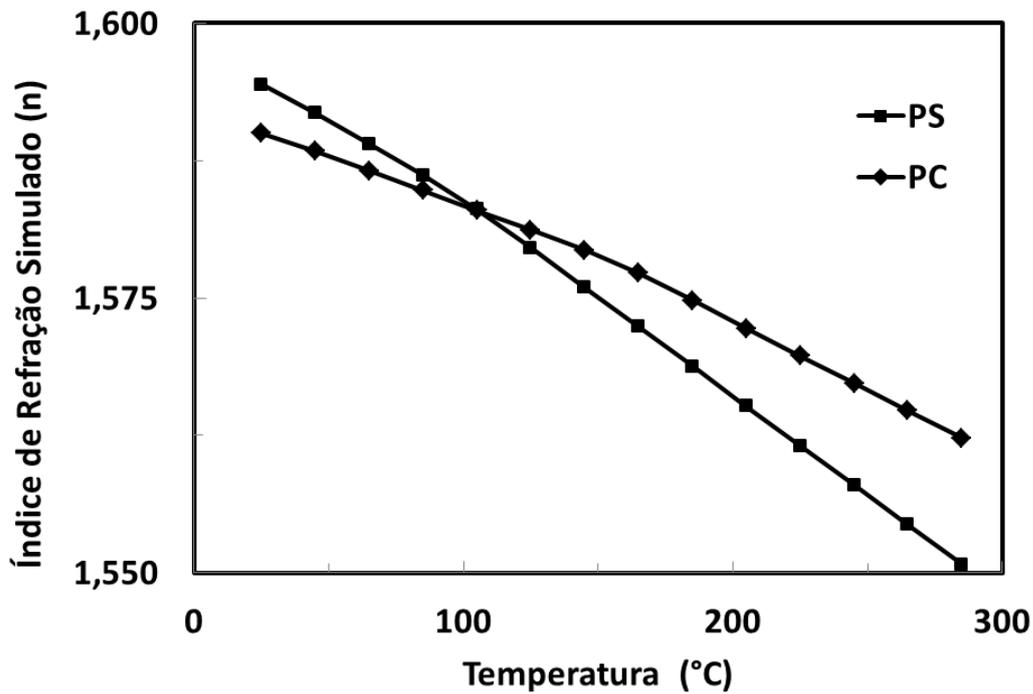


Figura 4.4 - Estimativa da variação do índice de refração (n) com a temperatura para os polímeros puros PS e PC.

O efeito combinado da variação dos índices de refração quando polímeros puros são misturados formando uma blenda é mostrado na curva da Figura 4.5 através da variação de $m = n_{PC}/n_{PS}$ em função da temperatura. Tal comportamento concorda com os resultados experimentais mostrados na Figura 4.3 (b), que apresenta um comportamento sigmoidal semelhante ao observado na curva experimental ao passar pela região entre Tg's dos componentes.

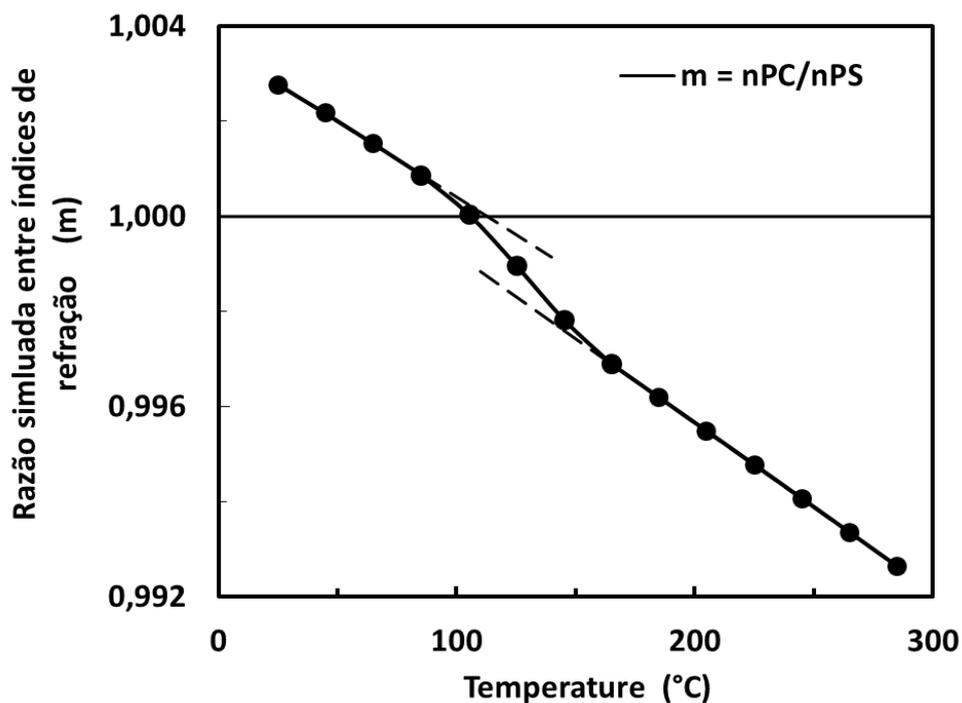
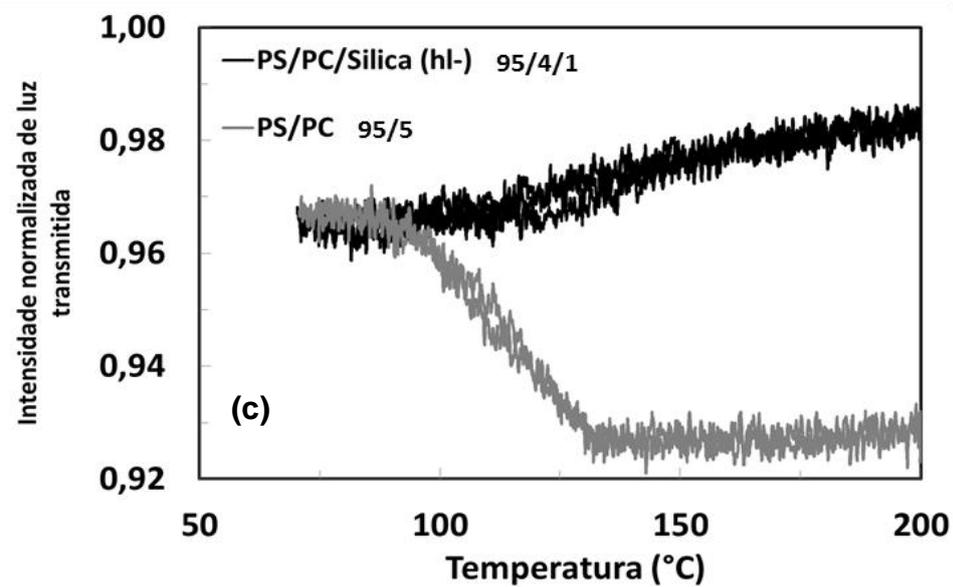
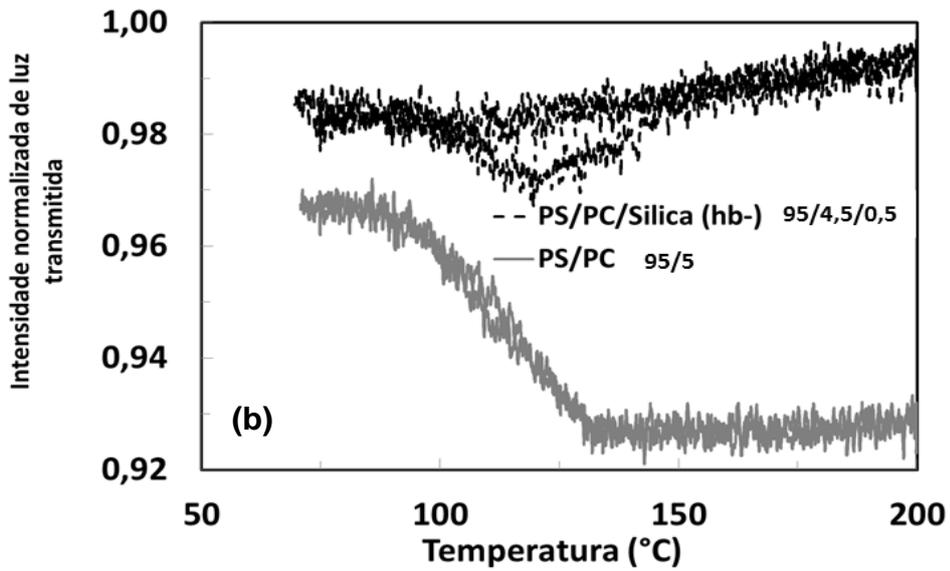
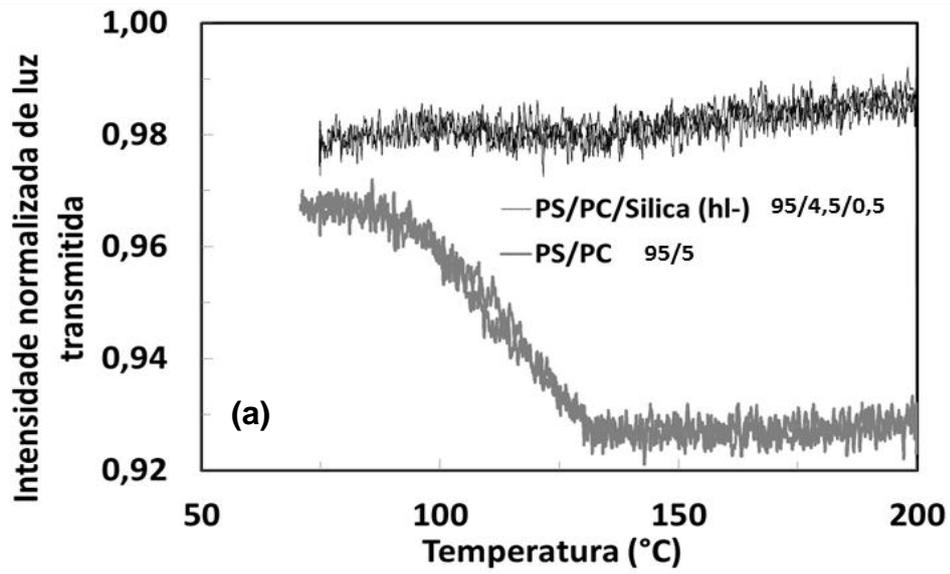


Figura 4.5 - Variação do coeficiente termo-óptico $m=n_{PC}/n_{PS}$ em função da temperatura, com comportamento sigmoidal decrescente semelhante ao observados nas blendas PS/PC.

A Figura 4.6 mostra a variação da intensidade normalizada de luz transmitida em função da temperatura para as blendas PS/PC/Sílica hidrofílica (hl-) e hidrofóbica (hb-). Para auxiliar na comparação referente ao comportamento observado nas blendas sem sílica, a curva da blenda PS/PC (95/5) foi incorporada em todos os gráficos.



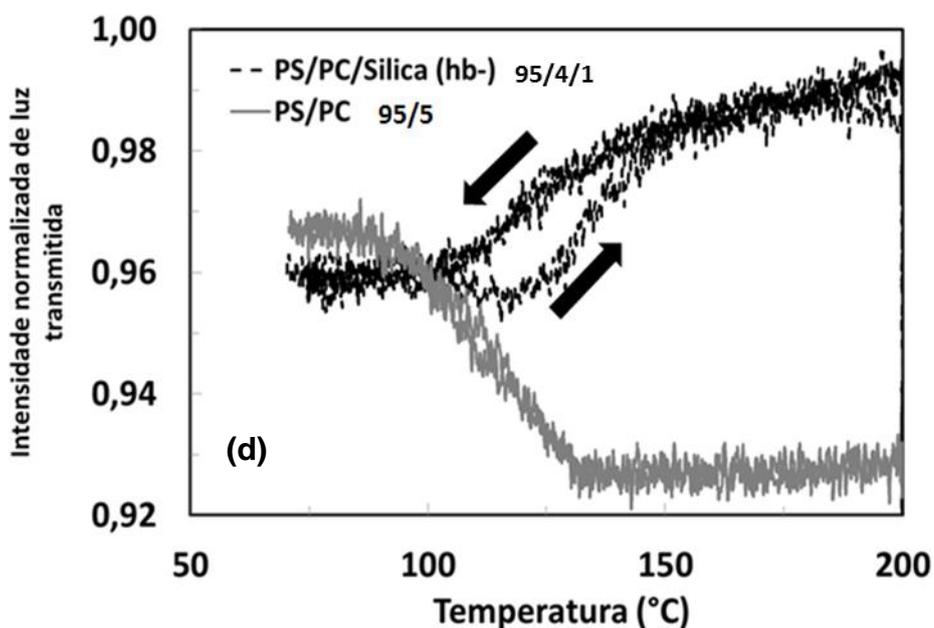


Figura 4.6 - Curvas de intensidade normalizada de luz transmitida em função da temperatura para as blendas contendo nanosílica, a) PS/PC/Silica (hl-) 95/4,5/0,5, (b) PS/PC/Silica (hb-) 95/4,5/0,5, (c) PS/PC/Silica (hl-) 95/4/1 e (d) PS/PC/Silica (hb-) 95/4/1. A curva referente à blenda PS/PC 95/5 foi adicionada como referência para comparação

As curvas mostram que a incorporação das nanopartículas de sílica acarretaram uma redução do nível de espalhamento (i.e. redução da turbidez), particularmente acima da T_g da fase matriz de poliestireno. O comportamento sigmoidal, antes observado para as blendas sem sílica, passa agora com a sílica a ter um comportamento oposto e intensificado com o aumento do teor de nanopartículas de 0,5% para 1% em peso. Todas as curvas apresentadas são referentes a três ciclos térmicos (resfriamento-aquecimento-resfriamento) de 70-200°C não mostrando o primeiro aquecimento, usado para eliminar o histórico térmico de processamento da amostra. A curva referente à blenda PS/PC 5%wt de PC (quase mesma composição de PC presente no sistema PS/PC/nanosílica) foi incluída nos gráficos para auxiliar na quantificação visual dos resultados da intensidade de luz transmitida.

O comportamento termo-óptico dos sistemas PS/PC/nanosílica contendo sílica hidrofílica (hl-), Figura 4.6 (a) e (c), não apresentou um fenômeno

considerável de histerese mediante comparação aos dados referentes às porções de aquecimento e resfriamento dos ciclos térmicos. Este tipo de sílica permanece preferencialmente retida na fase minoritária PC, e assim não interfere no espalhamento de luz, o qual por sua vez ocorre preferencialmente na interface polímero-polímero. Com o aumento do teor de sílica (cerca de 20%wt na fase dispersa PC) algumas partículas de sílica as quais estão dentro das partículas de PC são compelidas a ficarem próximas da interfase PS/PC, o que por sua vez contribuiria para a produção de uma tênue histerese (Figura 4.6 (c)). Em contrapartida, as nanopartículas de sílica hidrofóbica (hb-) Figura 4.6 (b) e (d), mesmo em baixas concentrações, migraram para fora da fase minoritária PC, permanecendo parte na interfase PS/PC e parte dispersa na matriz de PS. A porção que se estabelece na interfase passa a interferir no espalhamento de luz da blenda resultando no aparecimento de uma clara histerese entre os sinais obtidos durante o aquecimento e resfriamento (identificado pelas setas na Figura 4.6 (d)). Além disso, é mais eficaz na redução do nível de espalhamento ao se aproximar da região próxima a T_g do PC ($T=150^{\circ}\text{C}$). A presença de nanosílica hidrofóbica, localizada na interfase PS/PC, interfere na intensidade do espalhamento de luz nesta interface, criando uma histerese, denunciando assim sua presença e localização.

A histerese termo-óptica está somente presente no intervalo de temperaturas entre as T_g 's dos polímeros. Este fato significa que para o efeito ocorrer, o nível de mobilidade molecular das duas fases poliméricas deve ser distinto, isto é, alto nível de mobilidade na matriz, mas rígido na fase minoritária. As nanopartículas alocadas em uma das fases isoladamente, seja na matriz PS ou na fase minoritária PC não experimentam ambos os efeitos de maneira simultânea. Ao passo que as nanopartículas as quais são posicionadas na interfase PS/PC passam então a experimentar ambos os efeitos, alta mobilidade molecular proveniente da matriz de PS e baixa mobilidade molecular proveniente da fase minoritária PC. Este efeito é intensificado decorrente da escala nanométrica das partículas de sílica. Somente partículas presentes na interface contribuem para o efeito de histerese. Nanosílica com superfície externa hidrofóbica é a partícula mais

propensa no sistema polimérico deste trabalho a qual apresentou este comportamento.

4.3.2 Concentrados PC/Sílica

As análises realizadas no microscópio óptico até então empregaram polímeros puros e blendas poliméricas, com e sem sílica em diferentes composições. Cada uma destas combinações de materiais resultou em padrões de espalhamento de luz característicos, decorrente das interações específicas entre os materiais envolvidos.

A partir disto, com intuito de melhorar a compreensão dos efeitos das nanopartículas de sílica na fase polimérica, amostras de concentrados PC/Sílica nas concentrações 80/20 e 90/10 em peso foram analisadas no microscópio óptico. Estas amostras foram produzidas pelo processo de *casting* (evaporação de solventes), resultando em filmes finos (~200 μ m).

A princípio, a metodologia empregada seria a mesma utilizada nas análises dos polímeros puros e blendas, com o primeiro ciclo térmico para eliminação de defeitos superficiais e ajuste de espessura, seguido por mais três ciclos (resfriamento-aquecimento-resfriamento) a 15°C/min de 70-200°C. Contudo, foi notado que durante o primeiro ciclo de aquecimento, próximo da temperatura de 200°C, iniciava-se um aumento da intensidade de luz transmitida. Novos ensaios foram conduzidos elevando-se a temperatura máxima dos ciclos térmicos até o momento que o sinal de turbidez se tornasse estável. Notou-se que este aumento da intensidade de luz transmitida persistia até alcançar temperaturas acima de 230°C, de modo que a amostra que inicialmente era opaca após os ciclos térmicos tornava-se transparente. A Figura 4.7 (a) e (b) mostram as curvas obtidas para os concentrados de polycarbonato com sílicas hidrofílica (hl-) e hidrofóbica (hb-), na proporção PC/Sílica de 80/20 e 90/10 em peso. A metodologia final adotada consistia de um primeiro aquecimento até 240 onde se reduzia a espessura para 50 μ m, continuação do aquecimento até 260°C permanecendo por 4 minutos nesta

temperatura. Em seguida resfriamento até 110°C (abaixo da Tg do PC ~140°C), novo aquecimento até 240°C para verificar estabilidade da intensidade da luz transmitida seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente realizados à 10°C/min.

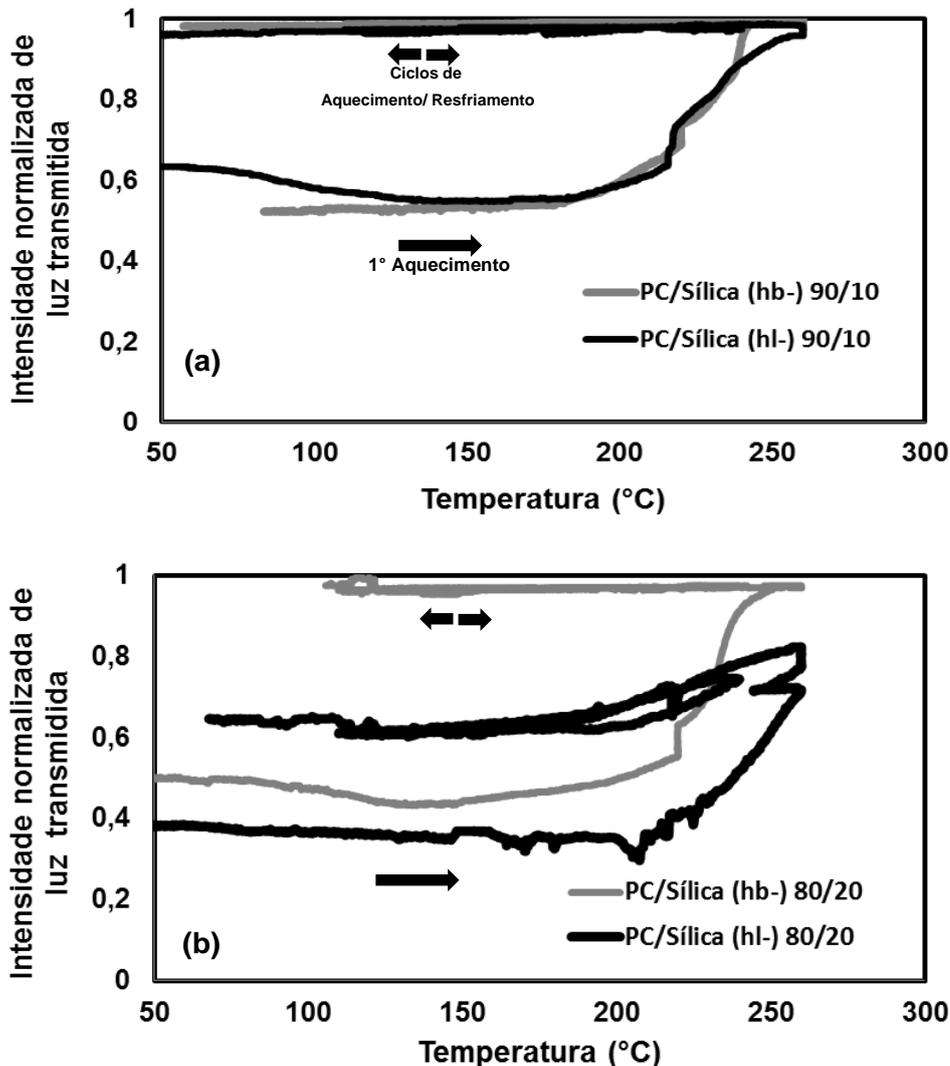


Figura 4.7 - Intensidade normalizada de luz transmitida para os concentrados de PC/Sílica hidrofílica e hidrofóbica nas proporções em peso de PC/Sílica a) 80/20 e b) 90/10.

O processo de fabricação dos filmes por meio da evaporação de solvente produz inúmeros defeitos superficiais, os quais espalham a luz tornando a amostra opaca, defeitos estes que, no entanto são eliminados em temperaturas elevadas tornando a amostra transparente. Na Figura 4.7 (a), a curva referente à sílica hidrofílica revela um comportamento distinto das

demais, apresentando um baixo valor de transmitância mesmo após passar pela ciclagem térmica. Tal fato pode ser atribuído à alta polaridade da sílica hidrofílica, que aliado à alta concentração (20% w/w) resulta em grandes aglomerados que produzem um grande espalhamento de luz. Tais aglomerados depois de formados são estáveis respondendo de forma reversível à ciclagem térmica.

A grande mudança de intensidade de luz transmitida mostrada na Figura 4.7 remete, de um modo geral a um processo irreversível e termicamente ativado ao passar por temperaturas acima de $\sim 220^{\circ}\text{C}$. Após análise detalhada, pode-se constatar que este fenômeno poderia estar atrelado a uma transição líquido-líquido (T_{ll}). Esta transição ocorre na fase amorfa acima da T_g do polímero, se caracterizando pela passagem do polímero de um estado “líquido de baixa mobilidade” para um estado líquido de fato, resultando em alta mobilidade, com movimentação de grandes segmentos de cadeia. [53] O conceito de uma transição líquido-líquido foi bastante estudado por Boyer [54-56], de modo que esta transição para a maioria dos polímeros ocorreria no intervalo $1,1 \cdot T_g - 1,3 \cdot T_g$.

Por esta relação, a TII dos polímeros empregados neste trabalho estaria no intervalo de $104,5 - 123,5^{\circ}\text{C}$ para o PS e $154 - 182^{\circ}\text{C}$ para o PC. Tendo em vista que as análises dos polímeros puros a partir de placas prensadas (Figura 4.3 (a)) não apresentaram variação considerável na intensidade de luz transmitida, esta transição seria somente observada através da introdução de defeitos superficiais nos filmes-amostra provenientes do processo de *casting*, que atuariam como marcadores. Amostras puras de PS e PC foram então solubilizadas em clorofórmio, evaporação do solvente com a respectiva formação do filme polimérico que a seguir foram submetidos à ciclagem térmica no microscópio óptico. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.8, com as linhas pontilhadas indicando as regiões de ocorrência da TII segundo a teoria de Boyer.

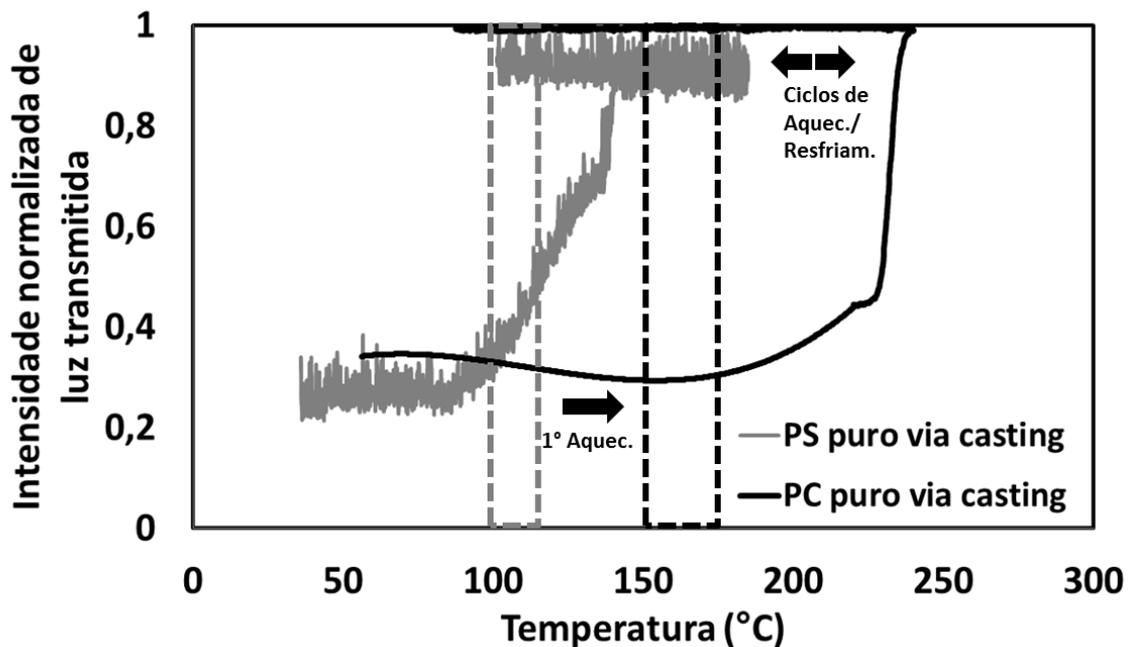


Figura 4.8 - Intensidade normalizada de luz transmitida em função da temperatura para amostras puras de PS e PC produzidas via evaporação de solvente (casting).

Embora a teoria de Boyer com respeito a existência de uma transição líquido-líquido tenha sido rebatida por Plazek e Nielsen [57], diversos autores [53,57-59] também detectaram transições acima da T_g em diversos polímeros.

A maioria dos estudos de mobilidade molecular está atrelada às mudanças conformacionais decorrente da mobilidade adquirida na passagem pela T_g dos polímeros, com pouca atenção para região logo acima da transição vítrea. Contudo algumas constatações devem ser feitas; a mobilidade molecular depende da temperatura e da estrutura da cadeia (grau de emaranhamento, comprimento da cadeia i.e. massa molar, volume e polaridade dos grupos laterais). O aumento da temperatura acarreta um crescimento linear no volume livre para temperatura no intervalo de $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$. [60] O aumento do volume livre em um fluido implica em maior facilidade das moléculas alterarem suas conformações, resultando em redução da viscosidade. Esta relação entre volume livre, temperatura e viscosidade foi parametrizada e descrita pela equação de Williams-Landel-Ferry (WLF), mostrada na equação 4.1. Características estruturais como aumento da massa

molar promovem restrições de mobilidade, alterando a T_g e também a TII como relatado por Shang [57] e Wu [61].

$$\log a_T = -17,44 \left(\frac{(T-T_g)}{51,6+(T-T_g)} \right) \quad (4.1)$$

A forma como a maior parte dos estudos usa para detectar a presença da TII é monitorando alterações de mobilidade. Tal fato remonta haver relação estreita entre alterações de mobilidade molecular com a transição líquido-líquido, contudo o real mecanismo pelo qual esta alteração repentina de mobilidade ocorre ainda é assunto de discussão.

O foco deste trabalho não tratava especificamente desta discussão, porém tendo em vista a sensibilidade da técnica óptica de turbidimetria e a manifestação clara de uma possível transição, tornaram este tema de grande relevância para o andamento desta pesquisa.

5 CONCLUSÕES

As previsões realizadas através de cálculos analíticos utilizando-se equações reológicas e óticas se mostraram-se bastante satisfatórias, permitindo correlacionar diferentes características de polímeros como viscosidade, tensão superficial e índice de refração, e das nanopartículas, como formato, tamanho, química superficial e índice de refração, com a morfologia e o tamanho da fase minoritária e a localização das nanopartículas na blenda, resultando na escolha do sistema PS/PC/nanosílica como sendo o mais adequado para a pesquisa. A metodologia de mistura mostrou-se adequada, principalmente com a escolha da incorporação das nanopartículas inicialmente na fase de PC via processo de *casting*. O processamento da blenda em reômetro de torque, embora não seja o mais eficiente para mistura, se mostrou suficiente para promover a dispersão das fases da blenda e a migração das nanopartículas entre as fases poliméricas e a interface. Os resultados de microscopia ótica mostraram que os polímeros puros promovem níveis de espalhamento de luz desprezíveis. Já no caso das blends poliméricas PS/PC foi observado aumento do espalhamento de luz com o aumento do teor de PC de 1 para 10%, caracterizado por uma curva sigmoideal decrescente. A incorporação de 0,5 a 1% de nanopartículas de sílica na blenda PS/PC 95/5 acarretou em redução considerável no nível de espalhamento de luz acima da T_g da fase matriz PS. O emprego de nanosílica hidrofílica não apresentou nenhum efeito considerável de histerese com respeito aos ciclos de aquecimento e resfriamento realizados. Este tipo de sílica como comprovado pelas imagens obtidas no MET, permanece retida preferencialmente na fase minoritária PC, pouco interferindo no espalhamento de luz, o qual ocorre na interface polímero-polímero. Em contrapartida, o emprego de nanosílica hidrofóbica permite a observação de um efeito claro de histerese entre os ciclos de aquecimento e resfriamento. A presença de sílica hidrofóbica, localizada parcialmente na interface PS/PC, interfere na intensidade do espalhamento de luz nesta interface, e assim pode ser empregado como um indicativo de sua presença e localização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de elaboração dos concentrados PC/Sílica, inicia-se com a dispersão de nanosílica em clorofórmio a qual passa por etapa de sonicação por 10 minutos. Neste procedimento a energia das ondas sonoras, proveniente de um equipamento de ultrassom, auxilia a quebra de aglomerados melhorando o nível da dispersão. Esta mistura é então incorporada a uma solução de PC em clorofórmio. A fim de garantir uma boa dispersão das nanopartículas de sílica no PC solubilizado, sugere-se a realização de mais um processo de sonicação, o que possibilitaria uma completa homogeneização das nanopartículas na fase polimérica.

O procedimento de mistura das blendas com sílica e sem sílica poderia ser realizada em extrusora, o que possibilitaria um nível de mistura mais eficiente. Além disso, o equipamento quando equipado com termopares na massa fundida, possibilitaria maior controle de temperatura e quantificação do aquecimento viscoso do fluxo. Este maior controle da temperatura de processo permitiria que a estimativa dada pelos cálculos de parâmetro de molhamento fosse alcançada com maior precisão.

Processar os sistemas PS/PC/nanosílica em extrusora de rosca dupla e monitorar a influência do tempo de residência e elementos de rosca (malaxagem, turbina, etc) no posicionamento final das nanopartículas. A cada batelada de ensaios verificar o posicionamento das nanopartículas de sílica via microscopia eletrônica de transmissão, possibilitando modificações mais eficazes nas variáveis de processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] WU, Souheng. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 5, p. 335-343, 1987.

[2] CANTO, L. B. On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder. **Polymer Testing**, v. 34, p. 175-182, 2014.

[3] CANTO, L. B. et al. Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends. **Journal of applied polymer science**, v. 104, n. 1, p. 102-110, 2007

[4] Bose, S., Bhattacharyya, A.R., Kulkarni, A.R., Pötschke, P. Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending, **Composites Science and Technology**, **69**, 365-372 (2009).

[5] Wu, M., Shaw L.L. On the improved properties of injection-molded, carbon nanotube-filled PET/PVDF blends, **Journal of Power Sources**, **136**, 37-44 (2004).

[6] Shi, Y.Y, Yang, J.H, Huang, T., Zhang, N., Chen, C. and Wang, Y. Selective localization of carbon nanotubes at the interface of Poly(L-lactide)/Ethylene-co-vinyl Acetate resulting in lowered electrical resistivity, **Composites Part B**, **55**, 463-469 (2013).

[7] Chivrac, F., Pollet, E., Averous, L., Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays, **Materials Science and Engineering R**, **67**, 1-17 (2009).

[8] ELIAS, L. et al. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension. **Polymer**, v. 49, n. 20, p. 4378-4385, 2008.

[9] ELIAS, L. et al. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. **Polymer**, v. 48, n. 20, p. 6029-6040, 2007

[10] Fenouillot, F., Cassagnau, P., Majeste, J.C., Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends, **Polymer**, **50**, 1333-1350 (2009).

[11] Lee, S.H., Kontopoulou, M. and Park, C.B., Effect of nanosilica on the co-continuous morphology of polypropylene/polyolefin elastomer blends, **Polymer**, **51**, 1147-115 (2010).

[12] PARPAITE, T. et al. Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface. **Polymer**, v. 55, n. 11, p. 2704-2715, 2014.

[13] TAGUET, Aurélie; CASSAGNAU, Philippe; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 8, p. 1526-1563, 2014.

[14] Tiwari, R.R., Paul, D.R., Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends, **Polymer**, **52**, 1141-1154 (2011).

[15] Ray, S.S, Pouliot, S., Bousmina, M., Utracki, L.A., Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, **Polymer**, 45, 8403-8413 (2004).

[16] Martins C.G., Larocca, N.M., Paul, D.R., Pessan, L.A., Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends, **Polymer**, 50, 1743-1754 (2009).

[17] RAMSDEN, W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions'(Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation).--Preliminary Account. **Proceedings of the Royal Society of London**, p. 156-164, 1903

[18] PICKERING, Spencer Umfreville MA et al. CXCVI. Emulsions. 1907.

[19] TAMBE, David E.; SHARMA, Mukul M. The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. **Advances in colloid and interface science**, v. 52, p. 1-63, 1994.

[20] Vignati, E., Piazza, R., Lockhart, T.P., Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion, **Langmuir**, 19, 6650-6656 (2003).

[21] UTRACKI, Leszek A.; WILKIE, Charles A. (Ed.). **Polymer blends handbook**. Springer Reference, 1999.

[22] LEE, Je Kyum; HAN, Chang Dae. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. **Polymer**, v. 41, n. 5, p. 1799-1815, 2000.

[23] TAYLOR, G. I. The formation of emulsions in definable fields of flow. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, p. 501-523, 1934.

[24] WU, Souheng. Calculation of interfacial tension in polymer systems. In: **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1971. p. 19-30.

[25] SUNDARARAJ, Uttandaraman; MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647-2657, 1995.

[26] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence—a review. **Polymer Engineering & Science**, v. 32, n. 24, p. 1824-1833, 1992.

[27] AVEYARD, Robert; BINKS, Bernard P.; CLINT, John H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 503-546, 2003.

[28] WU, Souheng. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 5, p. 335-343, 1987.

[29] SERPE, G.; JARRIN, J.; DAWANS, F. Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 30, n. 9, p. 553-565, 1990.

[30] VEENSTRA, Harm et al. Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers. **Polymer**, v. 40, n. 24, p. 6661-6672, 1999.

[31] ZHANG, Cai-Liang et al. Efficiency of graft copolymers at stabilizing co-continuous polymer blends during quiescent annealing. **Polymer**, v. 49, n. 16, p. 3462-3469, 2008.

[32] WILDES, G.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Coalescence in PC/SAN blends: effect of reactive compatibilization and matrix phase viscosity. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5609-5621, 1999.

[33] KONING, Cor et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

[34] VAN PUYVELDE, Peter; VELANKAR, Sachin; MOLDENAERS, Paula. Rheology and morphology of compatibilized polymer blends. **Current opinion in colloid & interface science**, v. 6, n. 5, p. 457-463, 2001.

[35] CHEVALIER, Yves; BOLZINGER, Marie-Alexandrine. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 23-34, 2013.

[36] BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica. **Langmuir**, v. 16, n. 6, p. 2539-2547, 2000.

[37] MAITI, Sudarsan; DE, S. K.; BHOWMICK, Anil K. Quantitative estimation of filler distribution in immiscible rubber blends by mechanical damping studies. **Rubber chemistry and technology**, v. 65, n. 2, p. 293-302, 1992.

[38] CLARKE, J. et al. Compatibilising effect of carbon black on morphology of NR-NBR blends. **Plastics, rubber and composites**, v. 30, n. 1, p. 39-44, 2001.

[39] LEE, Je Kyun; HAN, Chang Dae. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. **Polymer**, v. 40, n. 23, p. 6277-6296, 1999.

[40] LEE, Je Kyum; HAN, Chang Dae. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. **Polymer**, v. 41, n. 5, p. 1799-1815, 2000.

[41] HAN, Chang Dae; LEE, Kee Yoon; WHEELER, Norton C. Plasticating single-screw extrusion of amorphous polymers: Development of a mathematical model and comparison with experiment. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 10, p. 1360-1376, 1996.

[42] LI, H.; SUNDARARAJ, U. Morphology development of polymer blends in extruder: The effects of compatibilization and rotation rate. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 210, p. 852-863, 2009.

[43] SONDERGAARD, Kai; LYNGBAE-JORGENSEN, J. **Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems: Characterization by**. CRC Press, 1995.

[44] Bertolino, Marcelo Koga. Monitoramento in-line da formação de nanocompósitos PP/MMT via intercalação no estado fundido. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM),UFSCar, 2008.

[45] SCHLATTER, G. et al. Online light scattering measurements: A method to assess morphology development of polymer blends in a twin-screw extruder. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 10, p. 1965-1975, 2002.

[46] Costa, Lidiane Cristina. Uso de lalls *in-line* na extrusão de sistemas poliméricos bifásicos. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) UFSCar, 2007.

[47] HULST, Hendrik Christoffel; VAN DE HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. Courier Corporation, 1957.

[48] <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/services/faq/pages/default.aspx>
(acessado em 12 de Março de 2015)

[49] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: Wiley, 2007.

[50] ZHANG, Zhiyi et al. Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 4893-4896, 2006.

[51] MARK, James E. **Physical properties of polymers handbook**. New York: AIP Press, 1996.

[52] <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm> (acesso em 10 de Abril de 2013)

[53] GONG, Lunlun; ZHANG, Xingyuan; SHI, Yuan. Investigation of liquid–liquid transition process in atactic polystyrene by means of thermally stimulated depolarization current. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 10, p. 1931-1935, 2011.

[54] SMITH, Peter M.; BOYER, Raymond F.; KUMLER, Philip L. A transition above T_g in amorphous polymers as shown by the spin-probe technique. **Macromolecules**, v. 12, n. 1, p. 61-65, 1979.

[55] BOYER, Raymond F. Pressure dependence of secondary transitions in amorphous polymers. 4. TII from isobaric VT data at P. Itoreq. 600 bars. **Macromolecules**, v. 15, n. 6, p. 1498-1504, 1982.

[56] KOIKE, Yasuhiro. **Fundamentals of Plastic Optical Fibers**. John Wiley & Sons, 2014.

[57] SHANG, Shuying; WU, Xuebang; ZHU, Zhengang. Energy dissipation study of atactic polystyrene melts above T_g . *Physica B: Condensed Matter*, v. 396, n. 1, p. 160-163, 2007.

[58] LOBANOV, A. M.; FRENKEL, S. Ya. The nature of the so-called "liquid-liquid" transition in polymer melts. A review. *Polymer Science USSR*, v. 22, n. 5, p. 1150-1163, 1980.

[59] KUMLER, Philip L. et al. Detection of TII in styrene-ethyl acrylate random copolymers by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. *Macromolecules*, v. 20, n. 5, p. 1060-1065, 1987.

[60] LOMELLINI, Paolo. Williams-Landel-Ferry versus Arrhenius behaviour: polystyrene melt viscoelasticity revised. *Polymer*, v. 33, n. 23, p. 4983-4989, 1992.

[61] WU, X. B. et al. Effects of molecular weight on the liquid-liquid transition in polystyrene melts studied by low-frequency anelastic spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, p. 3519, 2008.

APÊNDICE A

Cálculo dos valores de tensão interfacial e parâmetro de molhamento para determinação do posicionamento das nanopartículas de sílica na blenda polimérica PS/PC. A rotina de cálculos começa inicialmente com a equação $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ para cálculo da tensão superficial usando dados da literatura calculados na temperatura de 20°C. Em seguida realiza-se uma correção destes valores para a temperatura de processamento (T_{proc}) de acordo com a equação $\gamma_{T_{proc}} = \gamma_{20^{\circ}C} + [(T_{proc} - 20) * \frac{d\gamma}{dT}]$, para ao final através da equação $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right)$ se chegar aos valores de tensão interfacial. A partir destes valores é calculado o parâmetro de molhamento (ω) através da equação $\omega = \cos\theta_w = \frac{\gamma_{S-2} - \gamma_{S-1}}{\gamma_{1-2}}$ a qual permite identificar a localização da nanopartícula de sílica, retida em alguma fase polimérica ou na interface da blenda.

Tabela A1 – Valores de tensão superficial para os polímeros PS e PC e seus respectivos coeficientes de variação da tensão superficial com a temperatura.

Polímero	Tensão superficial 20°C (mN/m)			Coeficiente Temperatura ($\frac{d\gamma}{dT}$) (mN/m.K)
	Total	Dispersiva	Polar	
PS	40,7	34,5	6,1	-0,072
PC	34,2	27,7	6,5	-0,04

Tabela A2 – Valores de tensão superficial para a sílica hidrofílica e hidrofóbica e seus respectivos coeficientes de variação da tensão superficial com a temperatura.

Sílica	Tensão superficial 20°C (mN/m)			Coeficiente Temperatura (mN/m.K)
	Total	Dispersiva	Polar	
Aerosil A200 (Polar)	80,0	29,4	50,6	-0,1
Aerosil R805 (Apolar)	32,0	30,0	2,0	-0,1

APÊNDICE B

A curva simulada de diâmetro de partícula em função da razão de viscosidade foi obtida para a blenda PS/PC com composição de 95/5 %wt, tensão interfacial de 0,21mN/m à 240°C, viscosidade da blenda de $\eta_b = 100$ Pa.s e taxa de cisalhamento $\dot{\gamma} = 100$ s⁻¹. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela B1.

Tabela B1 – Resultado dos cálculos do diâmetro de partícula de segunda fase polimérica em função da razão de viscosidade dos polímeros.

Razão de Viscosidade	Diâmetro da partícula de fase dispersa	Razão de Viscosidade	Diâmetro da partícula de fase dispersa
0,01	5,27	1,43	0,15
0,014	3,98	2	0,20
0,02	2,95	2,5	0,24
0,05	1,36	3	0,28
0,0667	1,07	4	0,35
0,1	0,76	5	0,43
0,15	0,54	7	0,57
0,2	0,43	9	0,70
0,3	0,30	10	0,76
0,4	0,24	15	1,07
0,5	0,20	20	1,36
0,7	0,15	30	1,92
0,8	0,13	40	2,44
1	0,11	70	3,91
1,25	0,13	100	5,27

APÊNDICE C

O cálculo da variação do índice de refração (n) com a temperatura foi realizado a partir dos valores de n na temperatura de 25°C e dos coeficientes de variação com a temperatura. A correção de n com a temperatura foi realizada empregando-se a equação $n_T = n_{25^\circ C} + [(T - 298K) * \frac{dn}{dT}]$. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela C2, divididos em duas regiões, abaixo e acima de Tg do respectivo polímero.

Tabela C1 – Valores do índice de refração (n) e valores do coeficiente dn/dT abaixo e acima de Tg.

Polímero	Índice de Refração	dn/dT (K ⁻¹) T<Tg
PC	1,590	-9,00E-05
PS	1,594	-1,42E-04
SAN	1,570	-4,00E-04
PMMA	1,487	-1,30E-04
Silica	1,458	0,00E+00

Tabela C2 – Valores do índice de refração (n) em função da temperatura.

T (°C)	PC	PS	Silica
25	1,590	1,5944	1,458
45	1,5884	1,5918	1,4580
65	1,5866	1,5890	1,4580
85	1,5848	1,5862	1,4580
105	1,5830	1,5831	1,4580
125	1,5812	1,5796	1,4580
145	1,5794	1,5760	1,4580
165	1,5773	1,5724	1,4580
185	1,5748	1,5688	1,4580
205	1,5723	1,5652	1,4580
225	1,5698	1,5616	1,4580
245	1,5673	1,5580	1,4580
265	1,5648	1,5544	1,4580
285	1,5623	1,5508	1,4580

APÊNDICE D

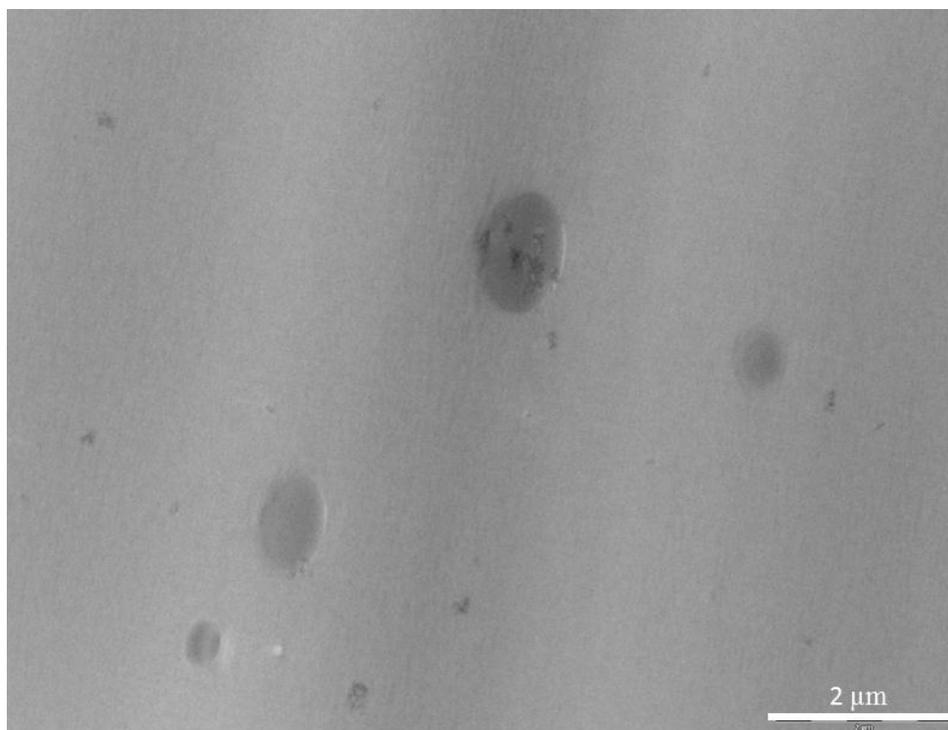


Figura D1 – Blenda PS/PC/Silica (95/4/1) contendo sílica hidrofílica com magnificação de 8,8kx.

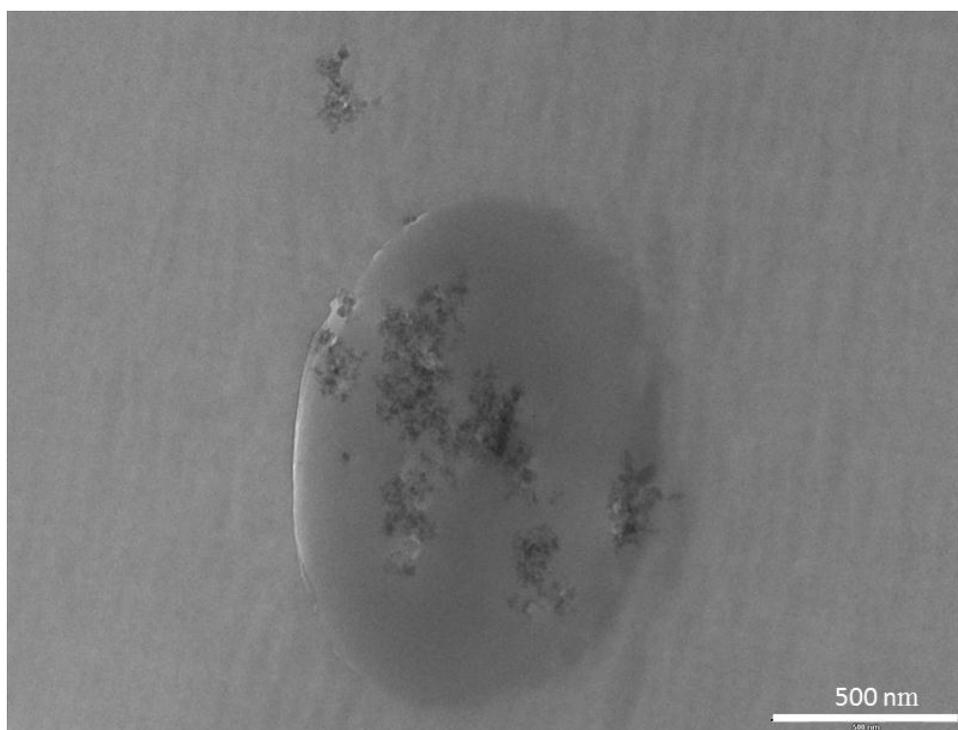


Figura D2 – Blenda PS/PC/Silica (95/4/1) contendo sílica hidrofílica com magnificação de 40kx.

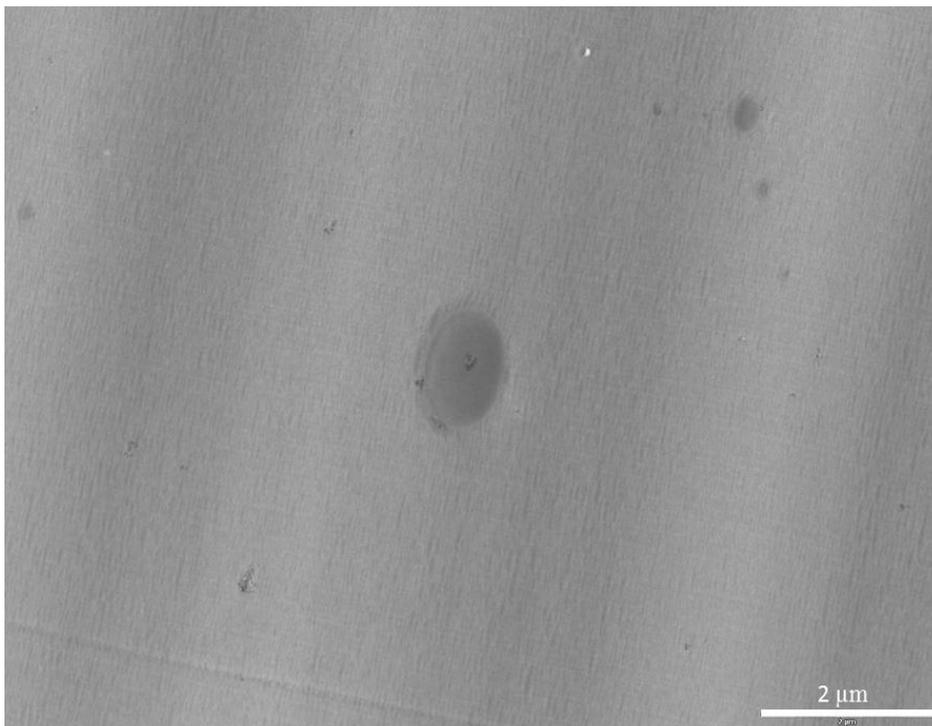


Figura D3 – Blenda PS/PC/Sílica (95/4/1) contendo sílica hidrofílica com magnificação de 8,8kx.

APÊNDICE E

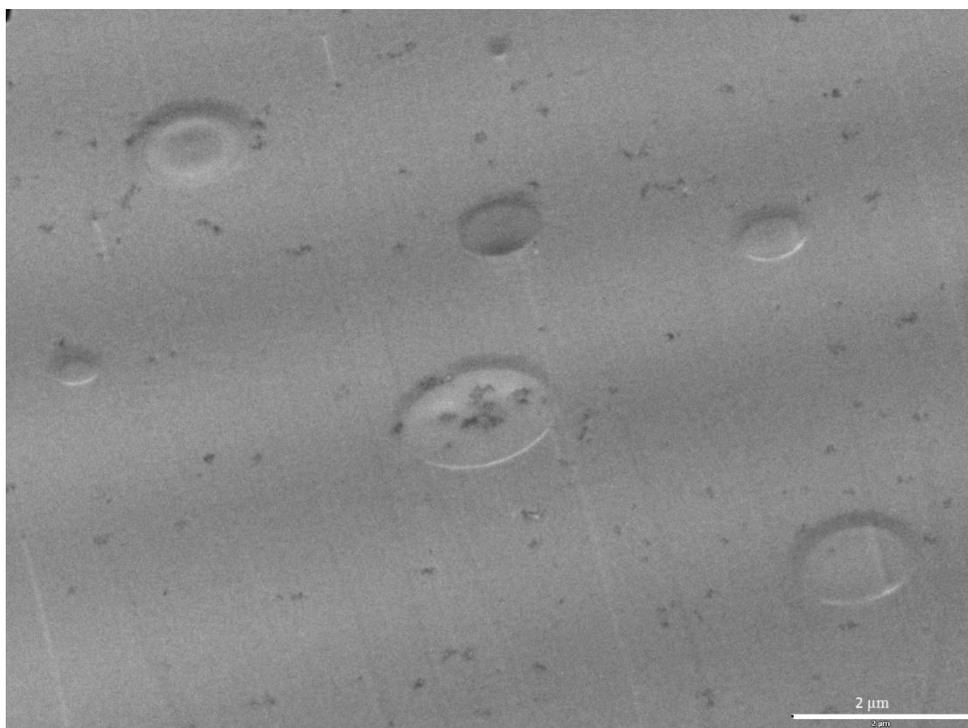


Figura E1 – Blenda PS/PC/Sílica (95/4/1) contendo sílica hidrofóbica com magnificação de 8,8kx.

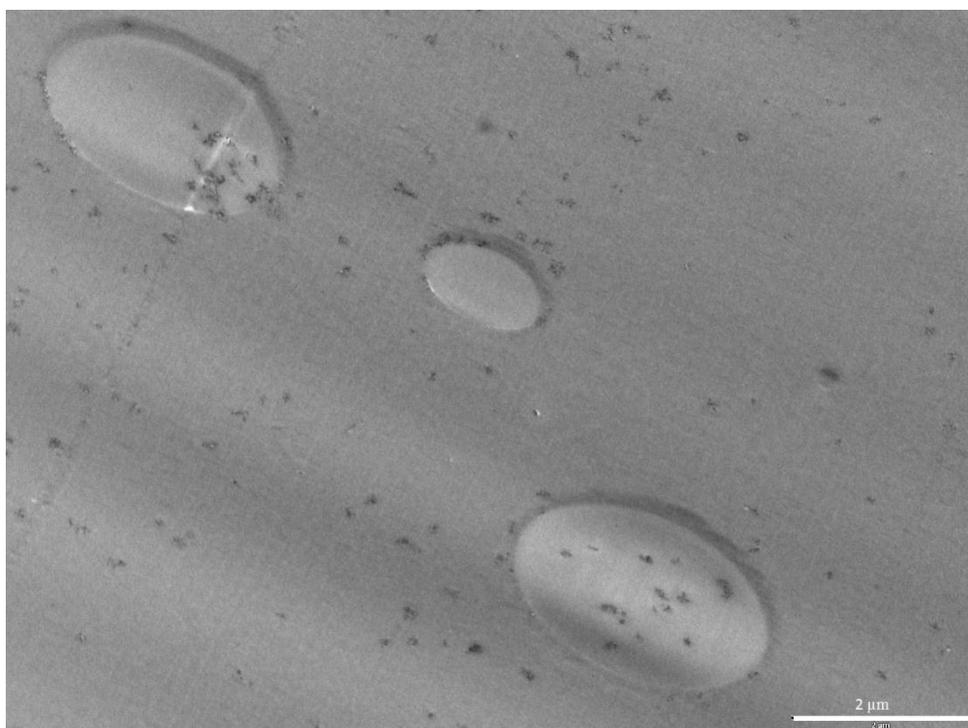


Figura E2 – Blenda PS/PC/Sílica (95/4/1) contendo sílica hidrofóbica com magnificação de 8,8kx.

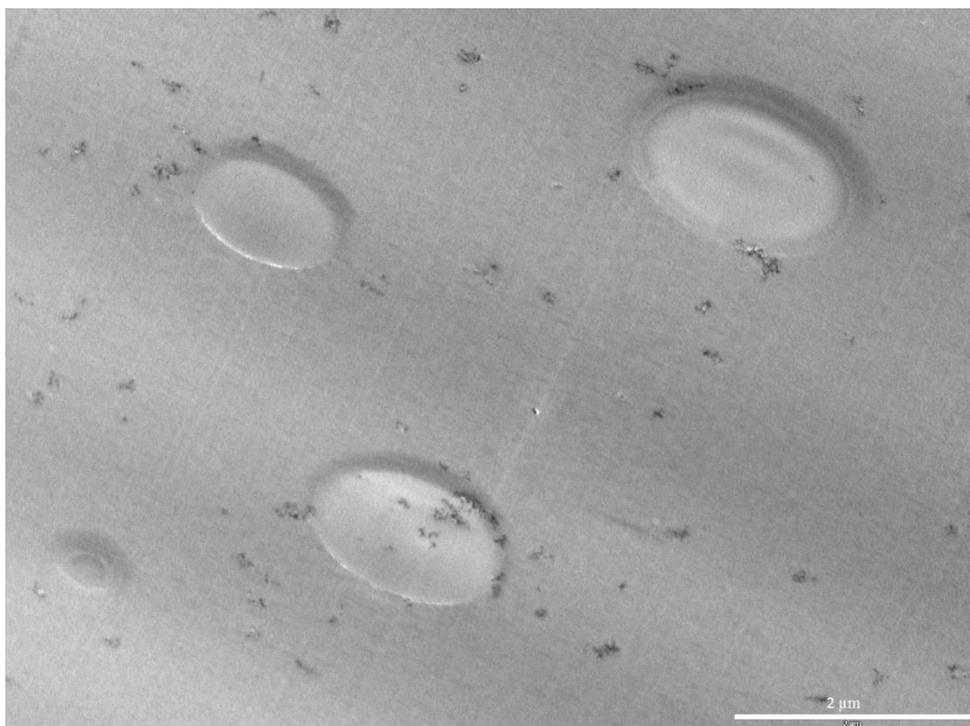


Figura E3 – Blenda PS/PC/Sílica (95/4/1) contendo sílica hidrofóbica com magnificação de 11,5kx.