

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

MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE
POLIESTIRENO E EM MISTURAS COM POLIMETILMETACRILATO
DURANTE A EXTRUSÃO

Adillys Marcelo da Cunha Santos

São Carlos

2011

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

MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE
POLIESTIRENO E EM MISTURAS COM POLIMETILMETACRILATO
DURANTE A EXTRUSÃO

Adillys Marcelo da Cunha Santos

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 Junior

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S237mt

Santos, Adillys Marcelo da Cunha.

Monitoramento em tempo real da orientação molecular de poliestireno e em misturas com polimetilmetacrilato durante a extrusão / Adillys Marcelo da Cunha Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

77 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Blendas poliméricas. 2. Processo de extrusão. 3. Processamento de polímeros. 4. Birrefringência. 5. Óptica. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Aricéu e minha tia Arimar, por terem depositado toda confiança no meu futuro, e também por suportarem com sabedoria meus momentos de frustrações.

Mestres, MUITÍSSIMO obrigado por tudo.

Também dedico este trabalho ao meu pai Antônio, que mesmo não tendo trilhado o caminho das letras, nos mostrou como chegar a elas com dedicação e trabalho. Aos meus irmãos Afrânio Murilo, Arethuzza Luana, Amanda Rafaela, Allen Luan e primos, pelo grande incentivo dado.

Ao meu primo Cacau (*In-memoriam*)

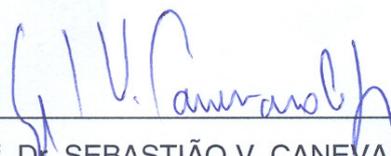
VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2008)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ADILLYS MARCELO DA CUNHA SANTOS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 02 DE MARÇO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. SEBASTIÃO V. CANEVAROLO JÚNIOR
Orientador

PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRIDO DE SOUSA

PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar



Prof. Dr. LUÍS ANTÔNIO PINHEIRO

PPG-ECM/DEMA/ UEPG

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº 526 / 11 DE 27/05/2011
SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Ao Professor Dr. Sebastião Canevarolo, pela orientação, amizade, conselhos e pelas discussões feitas e que tornaram possível este trabalho

Aos demais professores do PPG-CEM/ UFSCar pelos conhecimentos e informações passados em aulas e conversas de corredor

Aos técnicos do NRPP, Mário, Carlinhos e Lourival pelo auxílio na execução dos trabalhos experimentais

Aos técnicos e funcionários dos demais laboratórios: Leomar, Ademir, Osvaldo, pela ajuda prestada durante as atividades realizadas

Aos funcionários da secretaria do PPG-CEM, Geraldo, Fernando e Silmara

Aos amigos de grupo, Kinglston, Carlos, Kellen, Zborowski, Pablo, Grillo e Renato

Aos colegas e amigos do NRPP Amanda, Vanessa, César, Michele, Joice, Rafaela, Gália, Julio, Álvaro, Camila, Malu

Aos amigos, Mari, Silvia, Armando, Geocris, Erika, Anibal, Peruca, Márcio, Juliana, Samuca, Marta, Gabi, Thais e Ricardo

A Innova e Unigel pela doação das resinas poliméricas

A CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos

RESUMO

Estudou-se a orientação molecular de poliestireno e suas misturas com polimetilmetacrilato durante o processo de extrusão através do monitoramento em tempo real (in-line) da intensidade de luz polarizada transmitida. Para isso, utilizou-se um dispositivo desenvolvido em nosso grupo de pesquisa denominado Reo-polarímetro que é acoplado à saída da extrusora por intermédio de uma matriz tipo fenda com janelas transparentes de vidro borossilicato, permitindo que o feixe de luz analisado atravessasse o fluxo polimérico. Como as janelas apresentam birrefringência de deformação sob aplicação da pressão externa, levantaram-se suas curvas de resposta óptica para posteriormente serem descontadas do sinal total. O ajuste aplicado segue o comportamento de curva seno quadrado, como esperado pelos pontos experimentais. A metodologia de fluxo polimérico de parada da alimentação foi usada em substituição ao estado estacionário, permitindo a realização dos experimentos com decréscimo contínuo da taxa de cisalhamento, em menor tempo e com economia de material. Das amostras analisadas o poliestireno com maior viscosidade apresentou um nível de orientação molecular que induziu uma diferença de caminho óptico acima da metade da primeira ordem ($OPD > 275\text{nm}$). A redução na taxa de cisalhamento conduz a uma redução na orientação do polímero de fluxo que é mostrado pelo detector como uma mudança na intensidade de luz transmitida, seguindo o comportamento de uma curva seno quadrado passando por máximos e mínimos. A adição de uma segunda fase de PMMA à matriz de PS tanto reduz a intensidade da luz transmitida devido à turbidez gerada pelo aumento no número de partículas espalhadoras de luz como também desloca o máximo das curvas para valores de pressões maiores, indicando uma redução na capacidade de orientação das cadeias de PS. Isso foi atribuído a liberação de monômero metil-metacrilato durante o processo de extrusão que difunde para o interior da matriz de PS reduzindo sua viscosidade. Estas observações revelaram o que foi chamado vetor “Azimute da Influência da Concentração”.

ABSTRACT

REAL TIME MONITORING OF THE POLYSTYRENE MOLECULAR ORIENTATION AND IN BLENDS WITH POLYMETHYL-METHACRYLATE DURING EXTRUSION

In this work it was studied the flow orientation of pure polystyrene and its diluted mixtures with polymethylmethacrylate as second phase during extrusion process by in-line monitoring of the polarized transmitted light intensity. The optical device is attached to the extruder exit by means of a slit-die possessing bores fitted with borosilicate transparent glass windows where light may go through to reach the flow. Upon pressurization, the windows internal structure changes which influences its optical response. The expected sine-square fitting relating transmitted light intensity and applied pressure on the windows is applied to the data. Doing that the software is able to deduct the glass windows strain birefringence from the polymer flow birefringence contribution. Stopping the feed allowed the in-line monitoring at a continuous decrease in shear rate replacing the time-consuming and waste of material of the steady-state. Amongst the samples evaluated, the higher viscosity polystyrene presented a high orientation level inducing an optical path difference above the half first order ($OPD > 275\text{nm}$). On shear rate decreasing the orientation of the flowing polymer reduces, displayed by the optical detector as a change in the transmitted light intensity, following a sinusoidal curve. Addition of a second phase to the PS matrix both lower the transmitted light intensity due to the turbidity created by the scattering particles presented in the medium and shifts the curves' maxima to higher pressure values. The latter case is explained by the generation of methyl methacrylate monomer that diffuses into the PS matrix reducing its viscosity and so the chain orientation. Statements above revealed a vector called Azimuthal influence of the Concentration.

PUBLICAÇÕES

i) Anais de Congressos Nacionais

Santos, A. M. C., Canevarolo, S. V. In-line monitoring of turbidity and flow orientation during extrusion of PS/PMMA polymer blends. In: 19º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Campos do Jordão. **Anais eletrônicos**, São Carlos: CBCimat, 2010. 1 CDRom

Santos, A. M. C., Canevarolo, S.V. In-line monitoring of the molecular orientation of PS matrix in PS/PMMA polymer blends. In: 11º Congresso Brasileiro de Polimeros, 2011, Campos do Jordão. **Anais eletrônicos**, São Carlos: ABPol, 2011. 1 CDRom

ii) Artigos internacionais

K. Soares, A. M. da Cunha Santos, S. V. Canevarolo. In-line rheo-polarimetry: A new method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion, **Polymer Testing**, v.30, p. 848-855, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICES DE TABELAS	xiii
ÍNDICES DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Interação da luz com a matéria.....	3
2.1.2 Birrefringência	4
2.1.2.1 Birrefringência de orientação.....	7
2.1.2.2 Birrefringência de deformação	8
2.1.2.3 Birrefringência de forma	8
2.1.2.4 Birrefringência de Fluxo.....	10
2.1.2.5 Levantamento bibliográfico de birrefringência	13
2.2 Blendas Poliméricas	16
2.2.1 Microreologia	18
2.2.2 Comportamento óptico de blendas poliméricas.....	22
2.2.4 Transparência e espalhamento	22
2.3 Medidas em tempo real	25
2.4 OBJETIVO DO TRABALHO.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31
3.1.1 Polímeros de fluxo	31
3.2 Métodos	32
3.2.1 Caracterização reológica dos polímeros.....	32

3.2.2 Equipamento de Processo	32
3.2.2.1 Misturas poliméricas PS/PMMA.....	33
3.2.3 Monitoramento em tempo real	35
3.2.3.1 Sistema de monitoramento em tempo real	35
3.2.3.2 Escolha do tipo de geometria das janelas ópticas do detector ..	37
3.2.3.3 Monitoramento em tempo real com abertura e fechamento da válvula	38
3.2.3.4 Monitoramento em tempo real com parada da alimentação	39
3.2.3.5 Monitoramento em tempo real da orientação das misturas poliméricas.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterizações reológicas dos polímeros.....	41
4.2 Escolha do tipo de geometria das janelas ópticas do detector.....	45
4.3 Monitoramento em tempo real com abertura e fechamento da válvula..	50
4.4 Monitoramento em tempo real com parada da alimentação.....	53
4.4.1 Monitoramento em tempo real com parada de alimentação sem válvula.....	55
4.5 Monitoramento em tempo real das misturas poliméricas PS/PMMA.....	60
5 CONCLUSÃO	67
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	69
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
Apêndice A	77

ÍNDICES DE TABELAS

Tabela 3.1 Características de fluidez dos polímeros empregados.....	31
Tabela 3.2 Perfis de temperatura utilizados durante o processamento.....	33

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 2.1	Formação de dupla imagem devido a dupla refração do cristal de calcita (a); visualização de esferulitos por microscopia óptica de luz polarizada monocromática (b) [2] e luz branca (c) [22].....	4
Figura 2.2	Interação da luz com o meio birrefringente [2].....	5
Figura 2.3	Carta de cores de interferência de <i>Michel-Lévy</i> [4].....	6
Figura 2.4	Unidade de repetição do poliestireno, mostrando os dois principais índices de refração [24].....	8
Figura 2.5	Biaxialidade gerada no fluxo polimérico na presença de um gradiente de velocidade; n_1 – índice de refração no sentido do fluxo; n_2 – índice de refração no sentido do perfil de velocidade ; n_3 – índice de refração na direção neutra perpendicular ao plano 1-2; LDR – resistor dependente da luz.....	10
Figura 2.6	Intensidade de luz transmitida normalizada em função da defasagem.....	13
Figura 2.7	Esquema de morfologias usuais que podem ser produzidas durante a mistura de polímeros no estado fundido [29].....	17
Figura 2.8	Ajuste da curva de Grace [33] $C_{a_{crit}}$ para ocorrência de quebra em fluxo por cisalhamento simples. Abaixo da curva estão as formas estáveis das gotículas; acima da curva estão os modos de quebra [34].....	20
Figura 2.9	Diagrama de espalhamento para partículas pequenas e grandes...24	
Figura 2.10	Esquema de disposição do detector para análises direto no processamento de polímeros: (a) <i>on-line</i> ; (b) <i>in-line</i>	26
Figura 3.1	Esquema de Perfil de rosca 2KB45, mostrando os tipos de elementos modulares presentes.....	33
Figura 3.2	Esquema de acoplamento do sistema de monitoramento em tempo real ao processo de extrusão.....	36
Figura 3.3	Esquema de acoplamento da matriz tipo fenda a válvula e ao cabeçote de extrusão.....	36

Figura 4.1	Curvas de viscosidade corrigida versus taxa de cisalhamento corrigida para as resinas de poliestireno e polimetilmetacrilato a temperaturas de 240, 260 e 280 °C.....	42
Figura 4.2	Curvas de razão viscosidades versus taxa de cisalhamento para as misturas poliméricas de poliestireno e polimetilmetacrilato a temperaturas de 240, 260 e 280 °C: a – PS 2560/PMMA HF; b – PS 1841/ PMMA LF.....	44
Figura 4.3	Painel frontal do programa do Reo-polarímetro utilizado na quantificação do efeito de birrefringência de formação das janelas de vidro cilíndricas em função da pressão aplicada.....	46
Figura 4.4	Painel frontal do programa do Reo-polarímetro utilizado na quantificação do efeito de birrefringência de formação das janelas de vidro cônicas em função da pressão aplicada.....	46
Figura 4.5	Ajuste de curvas para quantificar o efeito de birrefringência de formação das janelas de vidro cilíndrica e cônicas. Na figura é mostrada a intensidade de luz transmitida em função da pressão aplicada.....	47
Figura 4.6	Esquema de mudança de índice de refração em função da pressão	48
Figura 4.7	a – Curvas de viscosidade para as resinas de poliestireno (símbolos abertos; $n = 0,52$; $K = 359,5$) e polimetilmetacrilato (símbolos fechados; $n = 0,43$; $K = 3062$) medidas a 260 °C; b – estimativa da razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.....	50
Figura 4.8	Monitoramento da intensidade de luz transmitida através de uma mistura polimérica concentrada sendo diluído durante o processamento em estado estacionário a temperatura global de 260 °C em todas as zonas da extrusora.....	51
Figura 4.9	Comparativo entre o processamento em estado estacionário com o processamento com parada de alimentação.....	54

- Figura 4.10 Intensidade de luz transmitida em função da pressão para o processamento com parada de alimentação para o PS N2560 sem válvula on/off (curva mais a esquerda) e com válvula (curva mais a direita) a temperatura de 260°C e 90 rpm.....56
- Figura 4.11 Diferença de caminho óptico não corrigido calculada para o sinal do detector OPD fluxo + janelas (curva preta) e diferença de caminho óptico para a curva simulada das janelas de vidro em função da pressão.....58
- Figura 4.12 Subtração das curvas de diferença de caminho óptico calculada para o sinal do detector OPD fluxo + janelas (curva preta) da diferença de caminho óptico para a curva simulada para as janelas de vidro em função da pressão (curva verde). Como resultado tem-se o OPD de fluxo (curva azul).....59
- Figura 4.13 Birrefringência de fluxo calculada para o PS 2560 a temperatura de 260 °C.....60
- Figura 4.14 Intensidade de luz transmitida em função da pressão para o processamento com parada de alimentação para as misturas PS N2560 / PMMA HF sem válvula a temperatura de 250°C e 90 rpm.....61
- Figura 4.15 Curvas redesenhadas a partir da Figura 4.14 mostrando a Azimute de Influência da Concentração.....62
- Figura 4.16 OPD de fluxo calculado para o PS 2560 e mistura com 1 % em peso misturas com PMMA HF a temperatura de 250 °C e 90 rpm.....64
- Figura 4.17 Intensidade de luz transmitida em função da pressão para o processamento com corte de alimentação para as misturas PS N1841 / PMMA LF sem válvula a temperatura de 250°C e 90 rpm.....65

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A – constante

A – analisador

c – velocidade da luz no vácuo

C – coeficiente de tensão óptica

C_a – número capilar

C_{crit} - número capilar crítico

d – espessura; subscrito refere-se à fase dispersa

E – campo elétrico

h – altura

HDPE – polietileno de alta densidade

I_N – intensidade normalizada

I_s – intensidade de luz espalhada

I_t – intensidade de luz transmitida

I_0 – intensidade de luz incidente; deslocamento de intensidade a partir da linha de base zero

k – constante de Boltzman

k' – razão de elasticidade

L – comprimento

LCP – polímero de cristal líquido

m – subscrito refere-se à fase matriz

M – momento dipolar

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

n – índice de refração; índice da lei das potências

n_0 – índice de refração médio

N – número de moléculas / cm^3

N_1 – primeira diferença de tensões normais

MIR – Infravermelho médio

NIR – Infravermelho próximo

OPD – diferença de caminho óptico

p – razão de viscosidades

P – pressão

P – polarizador

P_0 – deslocamento de pressão

PA6 – poliamida 6

PMMA – polimetilmetacrilato (HF – alta fluidez; LF – baixa fluidez; e – elastomérico).

PS – poliestireno

R – raio da gotícula/fibrila

ROA - Analisador de reometria óptico

T – temperatura

V - volts

\mathbf{v} – vetor velocidade

V_c – voltagem de polarizadores cruzados

V_N – voltagem normalizada

V_p – voltagem de polarizadores em paralelo

W – comprimento da onda senoidal

w – largura

$|\alpha|$ - polarizabilidade

γ – deformação

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

Δn^0 – birrefringência intrínseca

Δn_f – birrefringência de forma (c – para cilindros; l – para lemelas)

ε - absorvidade

η_d – viscosidade da fase dispersa

η_m – viscosidade da matriz

θ – ângulo entre os eixos dos polarizadores cruzados e o fluxo polimérico.

λ - comprimento de onda da luz

v - velocidade da luz no meio

τ – turbidez

δ_r – defasagem entre raios o - ordinário e e – extraordinário

Δn – birrefringência

σ - tensão de cisalhamento

τ_d - tempo de relaxação da fase dispersa

τ_m - tempo de relaxação da matriz

Γ – tensão interfacial

Φ – fração volumétrica

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de técnicas de monitoramento em tempo real para acompanhar o histórico do processamento de sistemas poliméricos puros e em misturas tem ganhado grande destaque, pois elas permitem a aquisição de uma grande quantidade de dados experimentais do material no exato momento de seu processamento. A grande maioria das caracterizações realizadas para polímeros são ditas off-line, onde a amostra é coletada do equipamento de processo, resfriada e posteriormente analisada. Muitas vezes exige-se uma preparação da amostra que demanda tempo e diminui a confiabilidade da estrutura avaliada.

As técnicas ópticas são bastante atrativas, pois seu tempo de resposta é bem mais curto em comparação as mudanças estruturais do sistema analisado. Além do mais, elas não perturbam o meio ao qual está sendo aplicada. O nosso grupo de pesquisa vem nos últimos anos se dedicando ao desenvolvimento e aplicação de técnicas ópticas capazes de monitorar o fluxo polimérico em tempo real durante o processo de extrusão. Recentemente, foi desenvolvido e testado um detector óptico para sondar a birrefringência de fluxo, inicialmente, de polímeros que apresentam elevada polarizabilidade como o poliestireno. As medidas são realizadas em tempo real e mostradas diretamente na tela de um computador com rapidez e versatilidade. O detector estava limitado a trabalhar a baixas vazões mássicas ($< 6 \text{ Kg/h}$), de forma a evitar quebra das janelas ópticas através das quais o feixe de luz transmitida passa antes de atingir o fluxo.

Nesse trabalho foram feitas algumas melhorias no equipamento que permitiu a realização de ensaios a vazões comparadas àquelas encontradas industrialmente ($> 10 \text{ Kg/h}$) e, dessa forma, a taxas de cisalhamento maiores em comparação às medidas preliminares. Estudou-se o comportamento de fluxo de poliestireno (PS) puro em misturas diluídas com polimetilmetacrilato (PMMA) durante o processo de extrusão. Esse é um sistema modelo segundo a literatura usado principalmente no estudo morfológico de blendas pelo fato do auto contraste entre as fases, além de serem ambos os polímeros amorfos. A

literatura também aponta para dificuldade de se trabalhar com sistemas multifásicos quando da aplicação de técnicas ópticas em função da turbidez gerada. Isso também foi uma motivação na realização desse trabalho, porém inicialmente buscou-se aplicar sistemas diluídos em torno de 1% em peso do segundo componente polimetilmetacrilato. Foi possível fazer a estimativa da birrefringência de fluxo do poliestireno puro da ordem de 3×10^{-4} a partir das leituras do detector óptico da diferença de caminho óptico – OPD. As leituras da intensidade de luz transmitida para as misturas mostraram a influência da concentração de PMMA tanto na turbidez gerada no sinal quanto na capacidade de orientação da matriz de PS.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Interação da luz com a matéria

A luz consiste de ondas eletromagnéticas onde campos elétricos e magnéticos vibram perpendicularmente entre si e em relação à direção de propagação, variando periodicamente com a posição e o tempo. Ela é dita não polarizada ao variar aleatoriamente em relação à direção de incidência. Porém pode ser confinada a um único plano de vibração, polarização linear, com o auxílio de um polarizador (**P**). Geralmente, estudar o efeito da luz com a matéria levando em consideração apenas o efeito do campo elétrico é costumeiro. Dessa forma, quando o campo elétrico encontra um material, devido ao fato deste possuir cargas eletricamente carregadas (elétrons e prótons), aquele provoca um deslocamento nas condições de equilíbrio originando um momento dipolar, o qual é uma função linear do campo elétrico, de acordo com a Equação 2.1 [1].

$$M = |\alpha|E \quad (2.1)$$

onde M é o momento dipolar, E é o campo elétrico e $|\alpha|$ é a polarizabilidade. Esta última mede a resistência da resposta dos elétrons de uma ligação polar à ação do campo elétrico e depende da quantidade e tipo de matéria e do tamanho dos átomos envolvidos. Moléculas diatômicas possuem polarizabilidade anisotrópica, com uma componente ao longo do eixo molecular maior que perpendicular a ele. Neste caso a polarizabilidade pode ser tomada como a soma das contribuições de suas ligações constituintes. O índice de refração n definido como o quociente entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio (Equação 2.2) é uma propriedade óptica relacionada à polarizabilidade pela equação de Lorenz-Lorentz (Equação 2.3),

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

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (2.3)$$

onde $c = 3 \times 10^8$ m/s a velocidade da luz no vácuo, v é a velocidade da luz no meio, N o número de moléculas por centímetro cúbico com polarizabilidade .

2.1.2 Birrefringência

A birrefringência é um fenômeno óptico que tem sido estudado e aplicado em diversas áreas tais como mineralogia [4], biologia [5] e na área de polímeros [6-21]. Um exemplo bem clássico encontrado em mineralogia é o fenômeno de formação de uma imagem dupla quando se sobrepõe um cristal de calcita a um objeto, a seguir na Figura 2.1 (a),

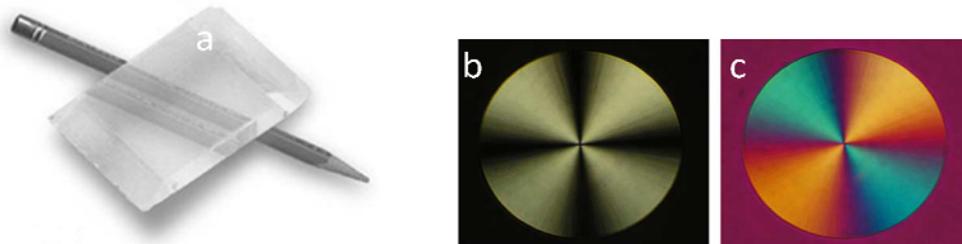


Figura 2.1 Formação de dupla imagem devido a dupla refração do cristal de calcita (a); visualização de esferulitos por microscopia óptica de luz polarizada monocromática (b) [2] e luz branca (c) [22].

No caso de polímeros os trabalhos lidam com estes tanto em estado sólido como fundido. Um dos exemplos clássicos de aplicação no estado sólido é a observação de esferulitos em estudos de cinética de cristalização [22] conforme mostra a Figura 2.1 (b) e (c) anterior.

Basicamente, quando a luz branca é confinada a um único plano de polarização por um polarizador (**P**) e feita incidir em um material birrefringente, conforme mostra a Figura 2.2, o raio de luz polarizado é resolvido em dois outros raios que vibram perpendicularmente entre si, um que segue a lei de

Snell-Descartes chamado raio ordinário e outro que desvia desse princípio, raio extraordinário [3]. Este último possui uma velocidade de propagação menor, em função do maior índice de refração (n) encontrado em sua direção de propagação [5].

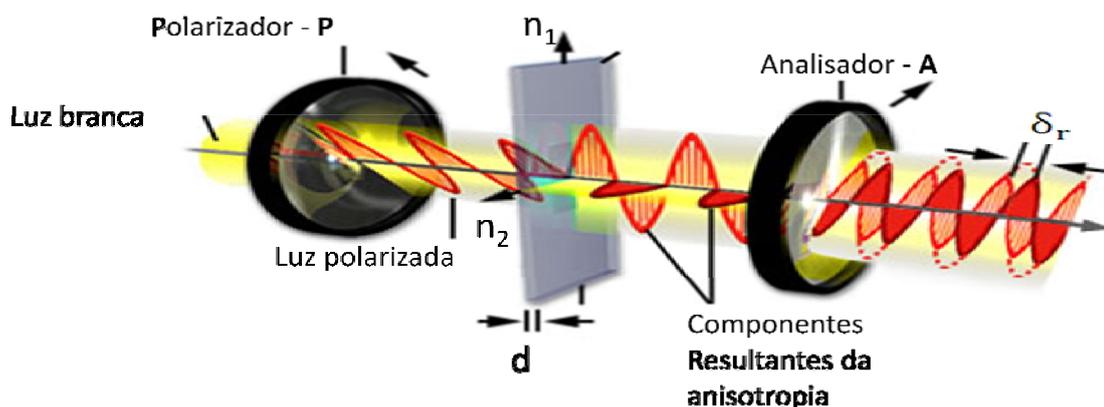


Figura 2.2 Interação da luz com o meio birrefringente [2].

Os dois raios emergentes podem ser novamente confinados a um único plano de polarização com o auxílio de um analisador (**A**) alinhado a 90° do polarizador (dito polarizadores cruzados), o qual revela o surgimento de uma defasagem (δ_r) entre os raios ordinários e extraordinários, conforme mostrado no esquema acima. Isso ocorre devido à diferença de caminho óptico (OPD) existente entre os mesmos, a qual é função da espessura (d) da amostra birrefringente avaliada.

Ao emergirem do meio birrefringente, devido à defasagem adquirida, os raios sofrem um processo de interferência destrutivo para certos comprimentos de ondas, originando cores de interferência, quando observados a polarizadores cruzados e luz branca. O primeiro a observar esse fenômeno foi Newton ao pressionar duas placas de vidro não perfeitamente planas contendo ar na interface uma contra a outra, dando origem a anéis coloridos. Desde então, vários outros pesquisadores estudaram esse fenômeno determinando os valores numéricos de defasagem e espessura do filme de ar necessário para produzi-lo. Esse conceito é bastante aplicado em mineralogia na identificação de grãos de minerais em finas seções de rochas ou material moído. Para isso,

faz-se uso do da *Carta de Cores de Michel-Lévy* [4]. Na Figura 2.3 se tem uma representação desta, onde basicamente encontram-se as cores de interferência observada por microscopia óptica de luz polarizada, o OPD (correspondente a cor analisada) na abscissa em nanômetros, a espessura da amostra de mineral analisada na ordenada em microns e as retas oblíquas que apontam para os valores birrefringência que crescem desde o canto superior esquerdo até o canto superior direito, seguindo na lateral direita de cima para baixo conforme setas pretas. Através do cálculo das inclinações das retas mencionadas, dividindo o resultado por um fator de 1000, se obtém os valores de birrefringência mostrados. As cores de interferência são divididas em ordens que terminam na cor vermelha, representando um comprimento de onda completo de defasagem conforme a carta abaixo.

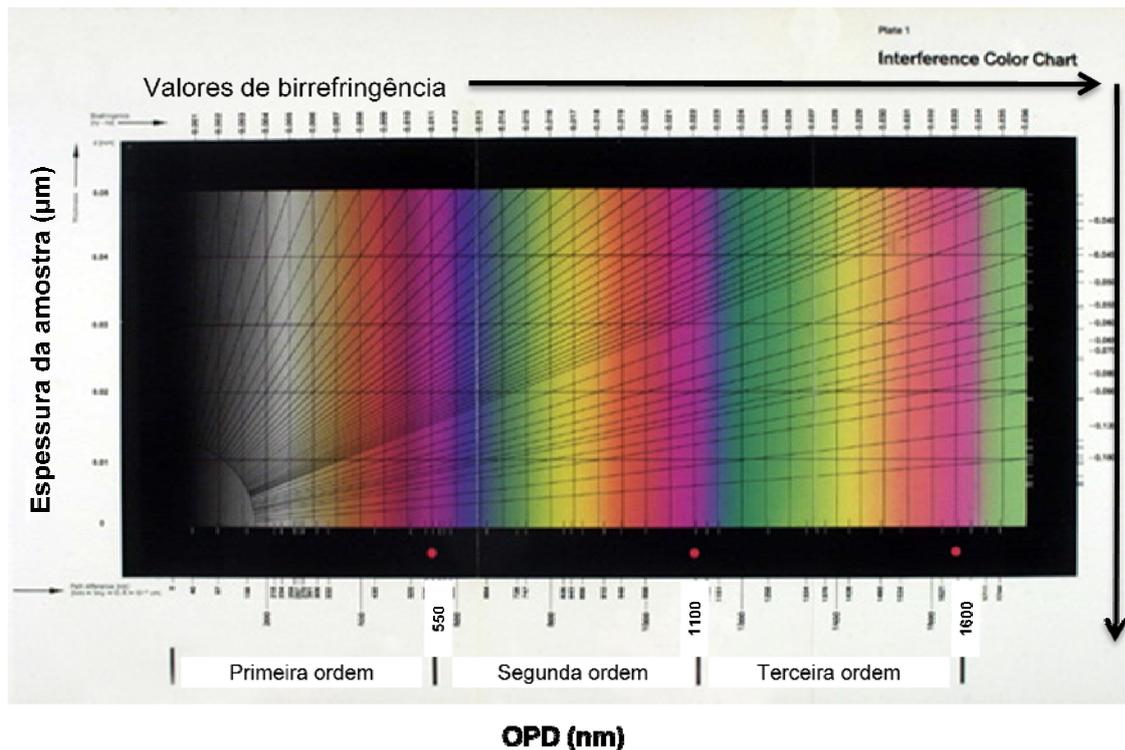


Figura 2.3 Carta de cores de interferência *Michel-Lévy* [4].

A primeira ordem começa na cor “preta” (conhecida como ordem zero), passando por tonalidades de cinza, branco e assim por diante até chegar ao fim da ordem para um OPD de 550 nm, cor vermelha. As ordens se repetem

em múltiplos de 550 nm. A segunda ordem tem azul intenso, verde, amarelo, laranja e finalmente a tonalidade de vermelho no valor OPD igual a 1100 nm. As cores de ordens sucessivas se tornam cada vez mais pálidas. A partir da quarta até a décima ordem, as cores produzidas são rosa e verde pálidos [4].

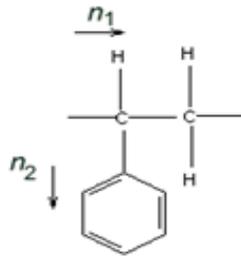
Para polímeros existem vários tipos de manifestações do fenômeno de birrefringência, a saber: birrefringência de orientação; birrefringência de deformação; birrefringência de forma e a birrefringência de fluxo (birrefringência de orientação sob fluxo polimérico).

2.1.2.1 Birrefringência de orientação

A birrefringência de orientação (Δn) surge quando há um arranjo molecular dos componentes opticamente anisotrópicos (ligações químicas, por exemplo), ao longo de uma direção preferencial. Isso pode acontecer em polímeros pelo alinhamento de suas cadeias das fases amorfas e cristalinas em uma determinada direção por deformações de extensão ou arraste. Este tipo de birrefringência é geralmente a mais medida na caracterização de orientação, porém pode ter seu valor influenciado pela existência de outras formas de birrefringência. A birrefringência intrínseca (Δn^0) é um caso especial de birrefringência de orientação e é, por definição, a máxima birrefringência de orientação para o componente perfeitamente orientado. Esta depende se o componente possui cadeias nas fases amorfas ou cristalinas. Este último, por sua vez, manifesta três tipos de birrefringência intrínseca devido à tridimensionalidade da célula unitária. Dependendo do cristal, esse fenômeno óptico pode não ocorrer ou mesmo apresentar valores finitos, visualizando ao longo de diferentes eixos [23].

Para os polímeros, o índice de refração varia linearmente com a polarizabilidade das ligações, podendo ser dividido em três ortogonais, das quais duas são comumente relevantes. Para o poliestireno, cujo mero é representado na Figura 2.4, por exemplo, o índice n_1 paralelo as ligações C-C (carbono simples carbono) é próximo de 1 devido a baixa polarizabilidade destas. Já quando a luz viaja perpendicularmente a cadeia, ela encontra

ligações duplas do grupo fenila, que a retarda ainda mais, conseqüentemente se tem maior índice de refração. A birrefringência (Δn) é definida como a diferença entre os índices de refração de acordo com a Equação 2.4 [24]:



$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad (2.4)$$

Figura 2.4 Unidade de repetição do poliestireno, mostrando os dois principais índices de refração [24].

2.1.2.2 Birrefringência de deformação

A birrefringência de deformação (ou de distorção), às vezes confundida com a birrefringência de orientação, ocorre tanto em um conjunto de partículas opticamente isotrópicas como sistemas anisotrópicos. Uma dilatação axial ou compressão pode mudar o índice de refração em um determinado eixo, por mudança em um parâmetro de rede. Também, pequenas distorções nos ângulos ou comprimentos das ligações podem dar origem a birrefringência finita sem orientação, como de costume em polímeros vítreos com o surgimento de tensões residuais [23]

2.1.2.3 Birrefringência de forma

A birrefringência de forma (Δn_F) surge quando o meio possui pelo menos duas fases, cada uma com diferente índice de refração [5-6]. Requer-se que uma das fases seja geometricamente anisotrópica, isto é, em forma de cilindros ou lamelas, por exemplo, e que esteja orientada. Também, o mais curto espaçamento entre as fronteiras das fases dispersas ou uma de suas

dimensões deve ser menor que o comprimento de onda de luz incidente. Para o caso de bastões cilíndricos opticamente isotrópicos com índice de refração n_1 estando paralelos e separados por uma matriz opticamente isotrópica de índice de refração n_2 , de tal forma que as distâncias das superfícies entre cilindros sejam menores que o comprimento de onda luz, os índices de refração aparente das amostras paralelo, n_a , e perpendicular, n_o , aos cilindros podem ser representados pelas Equações 2.5 e 2.6, respectivamente,

$$n_a^2 = \Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2 \quad (2.5)$$

$$n_o^2 = n_2^2 \frac{[(1+\Phi_1)n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]}{[(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2]} \quad (2.6)$$

e devido aos valores de n_a e n_o serem bem próximos [25], a birrefringência de forma, que é dada por $\Delta n_F = n_a - n_o$, pode ser reescrita com um alto grau de fidelidade pela Equação 2.7,

$$n_a^2 - n_o^2 = (n_a - n_o)(n_a + n_o) \cong 2n_a(n_a - n_o) = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{[(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2]} \quad (2.7)$$

que com rearranjo gera a Equação 2.8 para birrefringência de forma de cilindros (Δn_{FC}),

$$\Delta n_{FC} = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2][\Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]^{1/2}} \quad (2.8)$$

A birrefringência de forma para lamelas Δn_{Fl} é negativa e pode ser representada pela Equação 2.9,

$$\Delta n_{Fl} = - \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[\Phi_1 n_2^2 + \Phi_2 n_1^2][\Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]^{1/2}} \quad (2.9)$$

onde fica claro que a birrefringência de forma pode desaparecer caso os índices de refração dos componentes se igualem ou $n_1 = n_2$ [23].

2.1.2.4 Birrefringência de Fluxo

A birrefringência de fluxo tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores dentro de um campo científico denominados de reo-óptico (*rheo-optics*) [9-21]. Na Figura 2.5 é mostrado um desenho de uma fenda cuja razão $W/h > 10$, assegurando segundo a literatura que os efeitos das paredes laterais possam ser desprezados. Isso pressupõe um fluxo em que $\mathbf{v}(v,0,0)_{123}$, ou seja, fluxo unidimensional onde a componente de velocidade não nula está na direção principal de fluxo – 1; ainda que as dimensões da fenda garantem um fluxo completamente desenvolvido na região interna da mesma [26]. Quando um gradiente de velocidades é imposto sobre um polímero fundido ou amolecido uma biaxialidade óptica é gerada, ou seja, três índices de refração diferentes surgem: um na direção principal de fluxo (direção – 1); um segundo na direção do perfil de velocidades gerado (direção – 2) e um último na direção neutra (direção – 3).

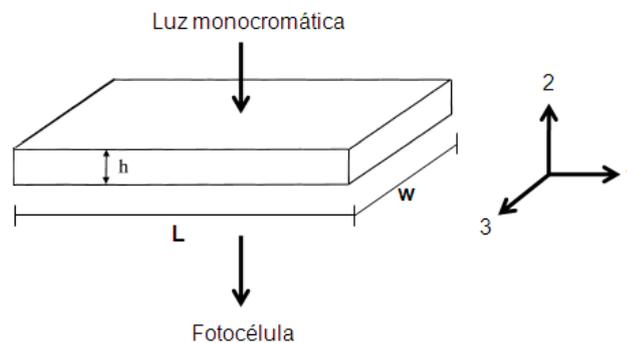


Figura 2.5 Biaxialidade gerada no fluxo polimérico na presença de um gradiente de velocidade; n_1 – índice de refração no sentido do fluxo; n_2 – índice de refração no sentido do perfil de velocidade ; n_3 – índice de refração na direção neutra perpendicular ao plano 1-2.

Esta medida é muito importante, uma vez que se consegue relacionar os valores de birrefringência (Δn) com as tensões desenvolvidas [19,21] impostas sobre o fluxo polimérico (σ) de acordo com a Equação 2.10. A constante de

proporcionalidade que media essa relação é denominada coeficiente de tensão óptica (C),

$$\Delta n = C\sigma \quad (2.10)$$

Da teoria de elastômeros pode-se tomar a Equação 2.11 que relaciona o coeficiente de tensão óptica (C) com o índice de refração médio (n_0), a diferença de polarizabilidade da ligação ($\alpha_1 - \alpha_2$) e a temperatura T [19],

$$C = \frac{\Delta n}{\Delta \sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2.11)$$

onde k é a constante de Boltzman. A principal influência se dá por parte da diferença de polarizabilidade que também depende da temperatura. O fator kT influencia levemente em C, o qual não é afetado pelo peso molecular nem sua distribuição.

Quando um raio de luz polarizado monocromático incide em um meio opticamente biaxial, fluxo polimérico, por exemplo, ele é decomposto em duas outras componentes, uma denominada ordinária e a outra extraordinária as quais percorrem o meio vibrando perpendicularmente uma à outra e com diferentes velocidades, sendo menor para a extraordinária. Isto gera uma diferença de caminho óptico (OPD – Optical Path Difference) entre as componentes percorrendo a amostra, que é função da espessura da amostra d e está relacionada com birrefringência de acordo com a Equação 2.12 [10,19],

$$OPD = d\Delta n \quad (2.12)$$

Os raios emergindo do fluxo podem ser polarizados na mesma direção de vibração com o auxílio de um analisador. Dessa forma, se verifica que em virtude das diferentes velocidades com que os mesmos viajam (diferentes índices de refração) surge uma defasagem entre os raios (δ_r). Esta, por sua vez, está relacionada ao OPD da seguinte forma [27] (Equação 2.13),

$$\text{OPD} = \frac{\lambda}{2\pi} \delta_r \quad (2.13)$$

onde, λ é o comprimento de onda da luz utilizada.

A determinação de Δn consiste em medir o valor de defasagem δ_r , a qual pode ser obtida como segue [7-21] (Equação 2.14),

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\delta_r}{2} \quad (2.14)$$

onde, I a intensidade de luz transmitida, uma função quadrática do seno da diferença angular, I_0 é a intensidade de luz incidente e θ o ângulo entre os eixos principais do material e a direção de polarização da luz incidente. A intensidade de luz emergente é máxima no momento em que o ângulo de extinção é igual a 45° [7]. Tendo isso em mente, resolvendo-se a Equação 2.13 em relação ao OPD e substituindo na Equação 2.14, tem-se com rearranjos a Equação 2.15, onde o OPD é dado em função da intensidade de luz transmitida normalizada [21],

$$I_N = \sin^2 \left(\frac{\pi \text{OPD}}{\lambda} \right) \rightarrow \text{OPD} = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{I_N} \quad (2.15)$$

Os trabalhos da literatura relatam o uso de compensadores para a obtenção dos valores de OPD. Estes são dispositivos, geralmente usados em microscopia óptica de luz polarizada, capazes de adicionar ou subtrair valores de OPD ao material em análise permitindo a estimativa de sua birrefringência. A Equação 2.12 mostrada permite estimar-se a orientação das moléculas de um polímero em termos de OPD, relacionando-o de forma direta com a intensidade de luz transmitida através do meio birrefringente. Essa relação foi aplicada por Soares [21] durante o desenvolvimento de um dispositivo capaz de monitorar e estimar a birrefringência de fluxo do fundido polimérico. A birrefringência é calculada pelo cociente entre o valor de OPD lido pelo detector e a espessura da amostra ou fenda por onde o polímero flui como mostrado na

Equação 2.12. A simulação em Excel da Equação 2.14, levando em consideração a intensidade máxima ($\theta = 45^\circ$) e variando-se o valor da defasagem δ_r , revela o fenômeno de múltiplas ordens como ilustrado a Figura 2.6.

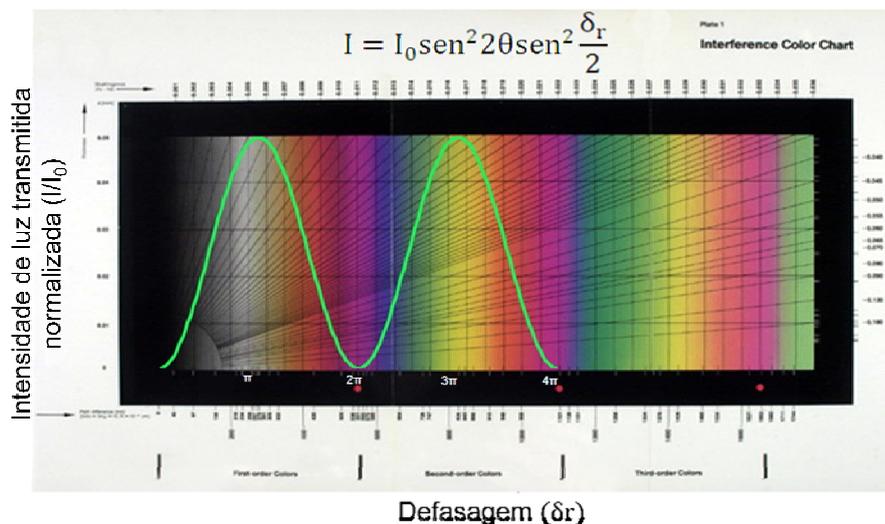


Figura 2.6 Simulação da Intensidade de luz transmitida normalizada em função da defasagem sobrepondo à Carta de cores de Michel-Levy.

Comparando-se a simulação com a Carta de Cores de Michel-Levy, na ordenada a espessura da amostra foi substituída pela intensidade de luz transmitida e na abscissa o OPD pela defasagem. O primeiro pico de máximo em π corresponde a um OPD = 275 nm, metade da primeira ordem; o mínimo em 2π refere-se ao fim da primeira ordem (OPD = 550 nm), ou seja, um comprimento de onda completo de defasagem. Pode-se verificar que, para um valor de intensidade de luz transmitida menor é possível associar-se um valor de orientação estrutural alta dado em diferença de caminho óptico, desde que o fenômeno de múltiplas ordens seja evidenciado.

2.1.2.5 Levantamento bibliográfico de birrefringência

Os métodos reológicos tem sido extensivamente usados para estudar o comportamento dos materiais viscosos, incluindo os polímeros. Essas técnicas medem principalmente a viscosidade e as diferenças de tensão. Por outro lado,

para se entender a estrutura molecular, as conformações e a orientação das cadeias, métodos ópticos tem sido massivamente usados [19]. A combinação de ambos os métodos, as chamadas técnicas reo-ópticas, destaca-se como uma ferramenta poderosa na caracterização da estrutura molecular dos materiais poliméricos [7]. Muitos dispositivos reo-ópticos foram construídos propondo caracterizar a birrefringência de polímeros sob fluxo.

Inicialmente, os desenvolvimentos envolvendo a aplicação de dispositivos para medir birrefringência induzida por fluxo, ou simplesmente birrefringência de fluxo, se basearam na adaptação de reômetros com janelas de vidro transparentes de forma a permitir a passagem de um feixe de luz através do meio. Por volta da década de 70 o professor Janeschitz-Kriegl com ajuda de seu grupo de estudos construiu vários tipos de arranjos ópticos incluindo reômetro Couette coaxial [8], reômetro cone-placa [9], reômetro capilar [10,11] para medir o ângulo de extinção e com ajuda de um compensador óptico de Ehringhaus eles obtinham medidas de diferença de caminho óptico e assim calculavam a birrefringência de fluxo. Inicialmente, eles utilizaram soluções poliméricas e posteriormente polímeros fundidos, incluindo poliolefinas, poliestirenos e outros. Valores de birrefringência de fluxo da ordem de 10^{-4} a 10^{-2} foram obtidos para o poliestireno a temperaturas de 179 °C. De acordo com seus resultados, a massa molecular do polímero tinha uma influência direta na resposta de birrefringência de fluxo, nivelando a aproximadamente a meio milhão de g/mol.

Fuller e colaboradores [12-14] desenvolveram um sistema de luz polarizada com modulador óptico para medir a birrefringência de fluxo de soluções poliméricas concentradas por medidas de intensidade de luz transmitida. Os dados eram convertidos em OPD e finalmente em birrefringência aplicada ao fluxo por cisalhamento simples no estado transiente.

Takahashi [15] desenvolveu um analisador reo-óptico de duplo feixe para medidas de anisotropia óptica em fluxos mais complexos. Os estudos foram realizados em bancada usando uma solução de surfactante e fazendo-se medidas de ângulo de extinção, da birrefringência nos planos 1-2 e 1-3 e do coeficiente de tensão óptica.

Barone e colaboradores [16] reportaram observações reo-ópticas e reológicas em uma matriz tipo fenda acoplada a um reômetro capilar estudando a origem da pele de cação. De acordo com os resultados, o sinal de intensidade de luz variava na saída da matriz permanecendo estacionário na região interna. A oscilação de sinal foi atribuída ao fenômeno de gruda-desliza a parede, dando origem ao defeito de pele de cação. Também para baixas taxas de cisalhamento o sinal na região interna da matriz tipo fenda era maior em comparação a intensidade na saída. Já para altas taxas estes comutavam. Isso foi atribuído ao fenômeno de múltiplas ordens de defasagem, mostrando que o nível de orientação molecular mais alto alcançado na região interna gerava sinais de intensidade mais alta e às vezes menor em comparação a região externa da matriz dependendo da taxa de cisalhamento imposta pela descida do pistão.

Chai e Randrianantoando [17] estudaram a birrefringência induzida por fluxo em polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e também com ramificações de cadeias longas através de um analisador de reometria óptica. Dos seus resultados mais interessantes, verificaram a presença de crescimento de tensões para o LLDPE com ramificações longas observados nas curvas de birrefringência em função do tempo e que aumentava de intensidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Para LDPE esse fenômeno não foi encontrado.

Martyn e colaboradores [16] estudaram os perfis de fluxo em uma célula de fluxo (matriz tipo fenda) no plano 1-2, em uma extrusora de rosca simples para poliolefinas lineares e ramificadas. Um pigmento foi adicionado ao fluxo e radiação circularmente polarizada foi incidida na direção neutra 3, dessa forma as franjas isocromáticas podiam ser visualizadas revelando o perfil do fluxo. Eles verificaram que com aumento da taxa de cisalhamento os vórtices aumentavam. Além do mais esse efeito era mais pronunciado para polímeros ramificados, pois pequenas formações foram visualizadas para HDPE levando um intervalo de duas horas para seu surgimento.

Recentemente, Soares [21] desenvolveu um dispositivo para monitoramento em tempo real da orientação molecular durante o processo de

extrusão. Suas medidas foram realizadas em uma extrusora dupla rosca durante o processamento em estado estacionário do poliestireno, variando-se a vazão de 1 Kg/h a 6 kg/h. Ele verificou que com o aumento da taxa de alimentação o nível de orientação das cadeias era maior, evidenciado pelo aumento na birrefringência de fluxo e, portanto, no sinal do detector. Além do mais, a diminuição da temperatura ou aumento do peso molecular refletia no aumento da orientação molecular e, por conseguinte, na birrefringência. Isso em função do aumento dos emaranhados temporários. Os valores de birrefringência de fluxo obtidos foram da ordem de $0,5 \times 10^{-4}$, próximo do encontrado na literatura.

2.2 Blendas Poliméricas

Uma definição simples para blenda polimérica seria a mistura física de dois ou mais polímeros sem que ocorra um elevado grau de ligações químicas entre seus componentes, a fim de que se mantenham as identidades dos mesmos. A mistura deve possuir quantidades acima de 2% do segundo elemento, para que o mesmo faça sentir sua influência nas propriedades da blenda [28].

De maneira geral, as blendas são classificadas de acordo com as características de miscibilidade e compatibilidade. No primeiro caso tem-se a subdivisão em blendas miscíveis e imiscíveis e, em segundo plano, como compatível ou não. Uma blenda é dita miscível quando existe uma boa interação a nível molecular, ou seja, as cadeias moleculares da matriz interagem de forma melhorada com as da fase dispersa formando fase única. No caso de uma blenda imiscível a interação a nível molecular é baixa entre fase discreta e matriz. Assim, ela é dita heterogênea a nível microscópico, uma vez que é formada uma segunda fase com morfologia característica dependente dos parâmetros de processo, tensão interfacial e concentração dos elementos. Isso irá influenciar tanto as propriedades reológicas, como mecânicas e ópticas finais. De acordo com Macosko [29], a maioria das blendas é imiscível e dependendo das propriedades finais requeridas e através

do controle dos parâmetros de processo, podem-se conseguir as morfologias mostradas na Figura 2.7 a seguir,

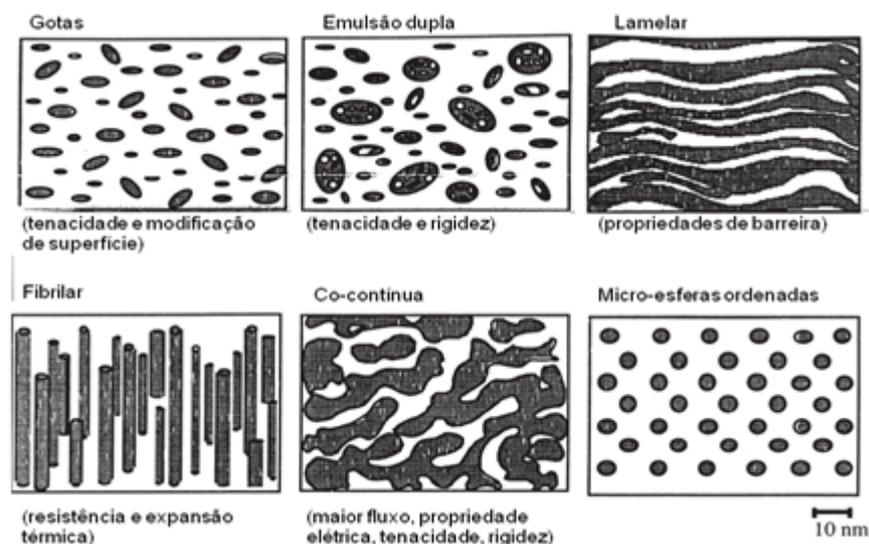


Figura 2.7 Esquema de morfologias usuais que podem ser produzidas durante a mistura de polímeros no estado fundido [29].

Em muitos sistemas, a fase dispersa se aglomera formando uma morfologia grosseira, o que empobrece as propriedades da blenda. Esta é dita incompatível, uma vez que suas propriedades são inferiores em comparação as dos polímeros puros. Uma forma de contornar isto se dá pelo processo de compatibilização através do uso de agentes compatibilizantes. Estes diminuem a tensão interfacial, estabilizando a morfologia durante processo sob alto cisalhamento e melhorando a adesão entre as fases. Para sistemas imiscíveis, quando as blendas poliméricas apresentam propriedades intermediárias às dos polímeros puros, diz-se que há compatibilidade entre os componentes devido ao efeito aditivo de propriedades. Se a blenda apresenta propriedades superiores, isso é atribuído ao efeito sinérgico entre seus componentes. Os métodos de compatibilização encontrados são: adição de copolímeros em bloco ou enxertados não-reativos; mistura de polímeros que possuam grupos funcionais reativos entre si; adição de moléculas reativas para a formação de espécies enxertadas nas cadeias de outros polímeros no processamento.

Vários estudos são direcionados ao entendimento da influência dos parâmetros termodinâmicos e microreológicos no tocante a miscibilidade e morfologia gerada na blenda, respectivamente, refletindo-se sobre suas propriedades finais.

2.2.1 Microreologia

A microreologia busca compreender as relações entre reologia e morfologia de uma blenda, visto que esta última característica tem influência nas propriedades mecânicas finais de um produto. Para isso, as mudanças de um volume elementar de uma fase sob influência de fluxo é estudada. Os princípios da microreologia foram formulados com base em discussões sobre fluxos de suspensões e emulsões, bem como miscibilidade induzida sob fluxo, avaliados principalmente em fluxos em cisalhamento simples e de alongação planar [28]. O desenvolvimento morfológico de sistemas fluido-fluido tem sido objeto de estudo teórico e experimental desde os primeiros trabalhos realizados por Taylor [30].

Quando dois fluidos imiscíveis são misturados, as quantidades associadas de cada um podem ser indicadas pelas letras subscritas m para a matriz, e d para a fase dispersa. Assim as viscosidades de cada uma podem ser expressas por η_m e η_d , respectivamente. Também Γ e Φ são usados para representar a tensão interfacial e a fração volumétrica dos componentes. No caso de $\Phi \ll 1$, então se pode esperar que uma fase dispersa de menor quantidade esteja presente em uma fase contínua. A partir do momento em que a fração volumétrica do componente de menor quantidade aumenta na blenda, esta irá experimentar uma inversão de fases, ou seja, o que era antes matriz passa a ser fase dispersa [31]. Isso significa que a razão da blenda desempenha um papel importante no estado de dispersão [32]. Próximo do ponto de inversão, a morfologia existente é dita co-contínua, pois não há como distinguir entre fase contínua e fase discreta.

A razão de viscosidades é definida como a razão entre a viscosidade da fase dispersa em relação à viscosidade da fase contínua (Equação 2.16). Para

materiais pseudoplásticos, a razão de viscosidades dependerá da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$. Quando a microestrutura tem uma escala de tamanho bem definido, como por exemplo, um raio R de uma típica gota esférica (fase dispersa), a importância das tensões viscosas e tensão interfacial podem ser descrita pelo número capilar (C_a), pela Equação 2.17 como segue,

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.16)$$

$$C_a = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\Gamma} \quad (2.17)$$

o número capilar indica a razão entre o tempo de relaxação da tensão de superfície $\frac{\eta_m R}{\Gamma}$ e um tempo para deformação de fluxo induzida $\dot{\gamma}^{-1}$, onde para uma taxa de cisalhamento fixa, se tem uma medida adimensional do tamanho da gotícula.

Quando uma gota é submetida a um fluxo repentino ela irá deformar, orientar, e possivelmente sofrer um processo de quebra. A resposta da gota a esse processo dependerá da razão de viscosidades, do número capilar e da natureza do fluxo (cisalhamento ou elongacional). Para valores número capilar menores de que o número capilar crítico ($C_a \ll C_{a,crit}$), a gotícula atinge uma forma e orientação de equilíbrio, ao passo que, para valores maiores que o crítico, tem-se espaço para o processo de quebra. Grace em 1982 [33] traçou uma curva que correlaciona o $C_{a,crit}$ com p para gotículas Newtonianas em fluxos com cisalhamento simples e de elongação planar (curva original em anexo). A Figura 2.8 abaixo resume as respostas em fluxo de cisalhamento simples, indicando que não há possibilidade de quebra de gotícula para $p > 4$. Já o fluxo elongacional pode quebrar a gota em qualquer razão de viscosidades [31,32,35].

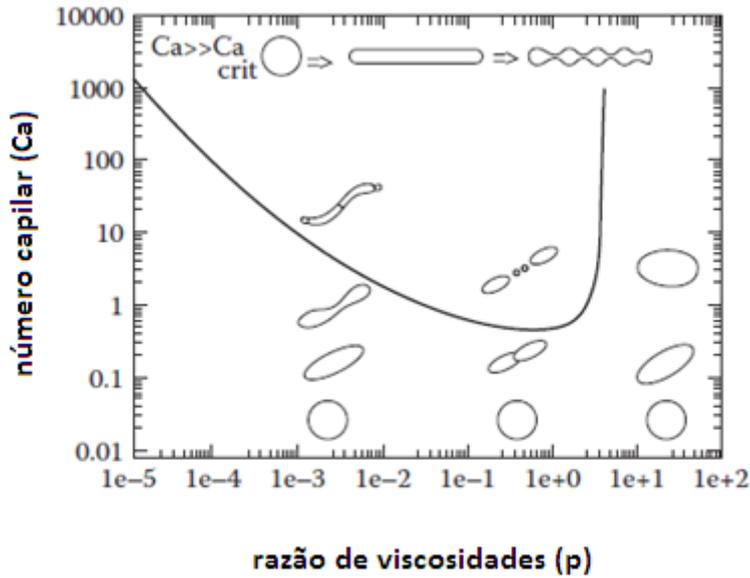


Figura 2.8 Ajuste da curva de Grace [33] $C_{a,crit}$ para ocorrência de quebra em fluxo por cisalhamento simples. Abaixo da curva estão as formas estáveis das gotículas; acima da curva estão os modos de quebra [34].

O ajuste mostrado na Figura 2.8 foi empiricamente levantado por de Bruijn de acordo com a Equação 2.18 abaixo [31],

$$\log C_{a,crit} = -0,506 - 0,0995 \log p + 0,124 (\log p)^2 - \frac{0,115}{\log p - \log 4,08} \quad (2.18)$$

Uma subdivisão útil do processo de mistura pode ser baseada no valor local do número capilar, o qual está continuamente diminuindo devido à redução no tamanho das partículas [35]:

- i) estiramento das partículas dispersas para $C_a \gg C_{a,crit}$, tomando lugar nos estágios iniciais de mistura. Os domínios dispersos são grandes e as fibrilas líquidas são formadas;
- ii) quebra das fibras com $C_a = 1$: a tensão interfacial $\frac{\Gamma}{R}$ tende a diminuir a aérea superficial favorecendo a quebra. Dependendo do tamanho, as gotas podem sofrer nova quebra;

iii) coalescência da fase dispersa para $C_a \ll 1$. Esta surge com partículas menores em regiões da mistura de mais baixo cisalhamento.

O processo de coalescência se dá pela colisão entre partículas durante o processamento e é dependente, dentre outros fatores, da concentração da segunda fase, do diâmetro das partículas, da viscosidade dos componentes, tensão interfacial e da mobilidade do filme de matriz entre as partículas [34]. A literatura mostra que o processo de coalescência ocorre a concentrações acima de 1% do segundo componente [29].

Na Figura 2.8, quando o número capilar é ligeiramente maior que o crítico, o modelo de quebra será função da razão de viscosidade. Para $p \ll 1$ as partículas dispersas assumem um formato sigmoidal pontiagudo e pequenas gotas são liberadas das extremidades. Com $p \approx 1$, a parte central das gotas sofre um processo gradual de “empescoçamento” até a ocorrência da quebra em duas outras “gotas filhas”, com pequenas gotículas satélites entre elas. Já quando $C_a \gg C_{a_{crit}}$ as gotas alongam-se atingindo o formato de onda capilar (instabilidade de Rayleigh) [31].

Outro fator de destaque no entendimento do desenvolvimento morfológico de sistemas multifásicos é a influência das propriedades elásticas dos componentes das blendas. Pode-se definir a razão de elasticidade representada por k' como a razão entre o tempo de relaxação da fase discreta (τ_d) e o tempo de relaxação da matriz (τ_m) calculados com uso da primeira diferença de tensões normais N_1 de cada fase, como mostra a Equação 2.19,

$$k' = \frac{\tau_d}{\tau_m} = \frac{\frac{N_{1d}}{2\eta_d\gamma^2}}{\frac{N_{1m}}{2\eta_m\gamma^2}} \quad (2.19)$$

onde γ é a deformação imposta. A elasticidade da matriz ajuda no processo de deformação da fase discreta que, por sua vez, responde de forma resistiva à deformação devida sua elasticidade. O valor do número capilar crítico responde

às mudanças na razão entre os tempos de relaxação, aumentando para valores de $k' < 4$, porém permanecendo inalterado para valores de $k' > 4$. Fases discretas viscoelásticas são mais difíceis de quebrar em matriz viscoelásticas quando comparado com um sistema de componentes de natureza newtoniana. Isso ocorre devido à característica elástica da matriz combinada a sua natureza pseudoplástica. Os estudos feitos buscam uma forma de balancear o aumento da elasticidade da blenda sem com isso aumentar a razão de viscosidades [34].

2.2.2 Comportamento óptico de blendas poliméricas

Por ser um sistema multifásico uma blenda polimérica possui a característica de espalhar luz ao ser irradiada por uma fonte de luz, podendo resultar no fenômeno de turbidez em sua aparência. O espalhamento assim também como a birrefringência e o dicroísmo carregam informações acerca da estrutura da blenda importantes para o entendimento das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e outras propriedades físicas [1].

2.2.4 Transparência e espalhamento

A luz incidente em um meio pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. Esses fenômenos podem ser relacionados da seguinte forma,

$$I_t = I_0 \exp [-(\varepsilon + \tau)d] \quad (2.20)$$

onde I_t e I_0 são as intensidades transmitida e incidente, d a espessura da amostra e ε e τ são a absorvidade e a turbidez, respectivamente. A absorvidade é causada pela conversão de energia da radiação incidente em movimentos moleculares ou eletrônicos, enquanto que a turbidez é resultado do espalhamento de luz da radiação incidente, ocasionando perda de intensidade. Os equipamentos de medição possuem um poder de resolução

finito e medem não apenas a luz transmitida, mas também a luz espalhada a baixos ângulos.

A claridade de uma blenda possui uma relação direta com a capacidade de espalhamento, estando ligada a presença da segunda fase. Um dos problemas na descrição do espalhamento está na determinação do fator de forma em termo de sua geometria. Dois caminhos foram propostos para contornar esse problema. O primeiro é a aproximação modelo em que a soma das contribuições das intensidades dos objetos que espalham a luz é avaliada em função de um modelo de partícula bem definido (esferas, esferóides ou bastonetes, por exemplo) e aplicados para sistemas de partículas diluídas com arranjo aleatório disperso. No caso de sistemas de espalhamento mal definido em que as regiões de espalhamento são irregulares e que possa haver flutuações a partir das propriedades uniformes do meio, seja em termos composicionais (principal flutuação) ou por orientação local dos componentes, causando flutuação da magnitude e direção de orientação do eixo da anisotropia, uma aproximação estatística é preferível [1].

Os modelos sempre buscam a validação de critérios e sua aplicabilidade. A distinção entre eles está na faixa de tamanho das partículas que espalham luz em relação ao comprimento de onda da radiação incidente, do contraste entre os componentes, bem como da concentração na qual a aproximação é válida.

Uma das teorias clássicas do espalhamento é derivada dos estudos feitos por Lord-Rayleigh, que ficou conhecida como Teoria de Rayleigh. Basicamente esta se aplica a partículas com tamanho bem menor em comparação ao tamanho do comprimento de onda (λ) usado. Aqui se quer dizer um valor vinte vezes menor ($\lambda/20$). Quando um feixe de luz I_0 incide sobre uma partícula como mostra a Figura 2.9, este é espalhado e a intensidade de luz espalhada I_s pode ser dada pela Equação 2.21,

$$I_s = I_0 \frac{8\pi^4\alpha^2}{r^2\lambda^4} (1 + \cos^2\theta) \quad (2.21)$$

onde α é a polarizabilidade, r é distância de observação a origem, λ é o comprimento de onda da luz usado e θ é o ângulo de espalhamento. A intensidade de espalhamento varia com $(1/\lambda)^4$, ou seja, a radiação com menor comprimento de onda sofre maior espalhamento que longos comprimentos

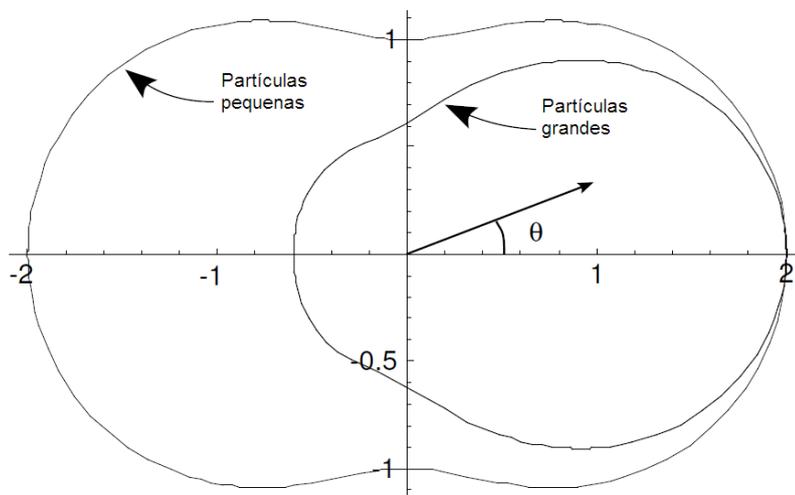


Figura 2.9 Diagrama de espalhamento para partículas pequenas e grandes.

De acordo com a Equação 2.21, a intensidade de espalhamento é função do ângulo de espalhamento. Esta varia de acordo com o tamanho da partícula em estudo. Para o caso de partículas não tão pequenas em comparação ao tamanho do comprimento de onda luz utilizada, a luz pode sofrer espalhamento a partir de diferentes pontos da partícula. Dessa forma, os raios espalhados atingirão o detector após terem viajado diferentes caminhos. Isso gera processos destrutivos de interferência, os quais dão origem a uma distribuição assimétrica de intensidade ao redor da partícula. O diagrama da Figura 2.9 esclarece esse efeito. Para partículas pequenas em comparação ao comprimento de onda da luz usado a intensidade de espalhamento diminui levemente com o ângulo de espalhamento. Existe uma simetria entre as porções espalhadas para frente e retroespalhada; quando o tamanho da

partícula espalhadora aumenta, assim como o fluxo espalhado, a maior parte da luz é espalhada para frente, logo existe uma assimetria na distribuição.

O espalhamento depende da diferença de quadrados entre os índices de refração da partícula e do meio, diminuindo quando a diferença se aproxima de zero; isso ocorre pois a não homogeneidade de índice de refração aumenta o efeito de espalhamento em função dos fenômenos de refração mais evidenciado, lembrando que diferenças de índices está associado a diferentes polarizabilidades [36].

As informações passadas até agora assumem que a radiação incidente é espalhada somente uma vez antes de chegar ao detector, ou seja, o espalhamento é do tipo simples. Nesse caso as aproximações são boas para o caso de amostras finas e de baixa concentração de partículas. No entanto, para amostras mais espessas, pode surgir o fenômeno de múltiplo espalhamento em virtude da modificação do fenômeno de espalhamento em função do excesso de interferência entre partículas. Aqui o efeito é destrutivo em relação à distribuição de intensidade, diminuindo a dependência desta em relação ao ângulo de espalhamento [37].

2.3 Medidas em tempo real

Grande parte das análises é realizada off-line, ou seja, amostras são recolhidas no equipamento de processo e conduzidas para avaliação externa principalmente por técnicas microscópicas como MEV e MET, por exemplo, encontradas em vários trabalhos da literatura [38-39].

Devido ao fato dos polímeros serem materiais cujas propriedades são dependentes do histórico de processo, ou seja, das tensões impostas, taxas de deformação, temperatura, etc., se tem verificado crescimento no desenvolvimento de técnicas aplicadas diretamente ao processo, já que para análises off-line o histórico é outro por causa da relaxação do material. Além do mais, a representatividade de amostragem é um tanto duvidosa (pequenas quantidades empregadas), assim também como o tempo de residência do ensaio quando comparada com o equipamento de processo. Coates e

colaboradores [40] mostram uma divisão para a disposição do dispositivo de análise acoplado a extrusora, a saber: on-line e in-line. Na Figura 2.10, o autor desse trabalho faz um esboço com base na descrição dos sistemas acima mencionados.

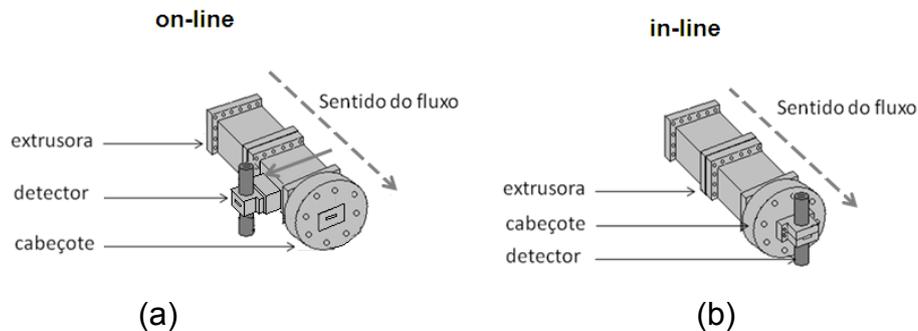


Figura 2.10 Esquema de disposição do detector para análises diretas no processamento de polímeros: (a) on-line; (b) in-line.

No sistema on-line (a), o equipamento de análise é acoplado lateralmente a extrusora necessitando da geração de um fluxo secundário (seta contínua) a partir do fluxo principal (seta pontilhada). Isso implica em problemas de perturbação do processo e um tempo de atraso, assim como do quanto representativo é a amostragem em relação ao fluxo original. No entanto, as medidas são feitas em condições mais próximas ao processo. Já para o sistema in-line (b) a obtenção dos dados é feita em linha com o fluxo principal de modo a não perturbá-lo. Aqui, aumenta-se a representatividade da amostragem e o número de medidas realizadas. Porém, um único ponto de medida é fornecido em função das condições de processo. O entendimento científico de aspectos particulares do material, a possibilidade de modelagem do fluxo real e o monitoramento do processo, tornam atrativo o emprego de análises em tempo real.

Coates e colaboradores [40] fizeram medidas on-line de infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR), e in-line NIR e Raman para blendas imiscíveis de HDPE e polipropileno durante a extrusão, variando a composição desde 0% de HDPE até 100% do mesmo em PP. Comparando as técnicas espectroscópicas, verificaram que o infravermelho próximo demonstrou maior sensibilidade na avaliação da mudança da razão da blenda, para as condições experimentais.

Covas e colaboradores [41] desenvolveram um reômetro rotacional para medidas on-line para extrusão de polímeros e suas misturas. Eles realizaram medidas em blendas de PA6/LDPE 70/30% em peso fazendo comparações com medidas off-line. Nesta última, eles mostraram que um histórico a mais no ciclo térmico levou as amostras a uma instabilidade térmica com um maior efeito degradativo para taxas de cisalhamento abaixo de $2s^{-1}$ quando comparado com os dados obtidos com seu equipamento. Além disso, as respostas viscoelásticas alteraram tanto qualitativamente quanto quantitativamente em virtude das mudanças morfológicas encontradas durante o processo em comparação as medidas off-line durante a preparação das amostras.

Migler e colaboradores [42] apresentaram medidas in-line feitas em misturas poliméricas diluídas de PS em matriz HDPE 0,2% em peso. Uma célula de fluxo tipo fenda instrumentada com um microscópio estroboscópico e um equipamento de espalhamento de luz foi acoplada à saída de uma extrusora dupla rosca. Dos seus principais resultados observou-se que nas proximidades do número capilar crítico e com variação da taxa de cisalhamento para um ponto fixo próximo a parede a morfologia a tensões cisalhantes baixas era de gotas elípticas. Para taxas médias as gotas mais largas alongavam-se formando fibrilas. Com o aumento da tensão cisalhante ocorriam quebras das fibrilas maiores e o sistema poderia ser descrito como uma superposição dessa morfologia e de gotículas elípticamente deformadas. Na situação onde a tensão cisalhante foi ajustada de tal forma que as gotas maiores se encontravam levemente acima do número capilar crítico, a morfologia variou com a distância a parede de fibrilas com alta razão de aspecto, coexistindo com gotas elípticas, a gotas esféricas no centro. Para históricos típicos de processo de polímeros, observando a 1/3 da distância à parede, um comportamento semelhante ao anterior era encontrado, porém a alta taxa cisalhante só houve formação de gotas elípticas.

Yang e colaboradores [43] fizeram medidas de dicróismo aplicadas em blendas imiscíveis diluídas de poli-di-metilsiloxano e poli-isobutileno com o uso de um analisador de reometria óptico (ROA). Eles mostraram que os diferentes

mecanismos como deformação da segunda fase, retração das gotículas, quebra das fibrilas e coalescência poderiam ser verificados através das análises das curvas geradas. Era também possível separar qualitativamente os tempos para relaxação e para o fenômeno de coalescência das gotículas. Os resultados de dicroísmo foram corroborados por espalhamento de luz.

Boersma e Turnhout [44] fizeram medidas on-line durante a extrusão da blenda de polímero de cristal líquido - LCP dispersa em polipropileno verificando o desenvolvimento morfológico. Uma célula de fluxo foi desenvolvida para acoplamento a extrusora, consistindo de duas placas de aço sendo que uma possuía uma fenda de 0,5 mm de profundidade. No meio da matriz de fenda dois eletrodos foram construídos com 30 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. As frequências de trabalho eram de 10 Hz e 1 Mhz e a temperatura da matriz foi mantida constante em 280 °C. Os autores reportaram a evolução morfológica e co-continuidade da fase dispersa LCP em função do aumento da velocidade de extrusão. Também a formação de estruturas fibrosas a altas taxas de cisalhamento foi demonstrada pela técnica dielétrica o que foi corroborado por microscopia eletrônica de transmissão - MEV. Além disso, a conversão dos dados de tamanho de partícula e decréscimo deste com o cisalhamento foi conseguida pela relação de Bottcherr-Trukhan, também corroborado por MEV.

De acordo com a bibliografia consultada até o momento não se tem nenhuma informação sobre a aplicação da técnica de birrefringência para misturas poliméricas imiscíveis no processamento de extrusão em tempo real.

2.4 OBJETIVO DO TRABALHO

Monitorar em tempo real a orientação molecular de poliestireno puro e suas misturas com polimetilmetacrilato durante o processo de extrusão, fazendo-se uso de um dispositivo de medidas em tempo real desenvolvido em nosso grupo recentemente [21]. Buscou-se também aperfeiçoar o equipamento tornando possível a realização de medidas em tempo real a pressões de processo maiores, de forma a possibilitar estudos do fluxo polimérico a taxas de cisalhamento mais elevadas, através de uma metodologia reprodutível, rápida e econômica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros de fluxo

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de poliestirenos (PS) de extrusão recebidos na forma de pellets, GPPS N1841 e GPPS N2560, ambos fornecidos pela Petrobrás – Innova (Brasil). Dois tipos de polimetilmetacrilato (PMMA) foram utilizados para as misturas poliméricas, retirados direto do reator sem aditivos, ambos fornecidos pela UNIGEL na forma de pó. Um tipo de polimetilmetacrilato elastomérico na forma de pellet foi usado numa medida preliminar. Aqui são dadas as seguintes nomenclaturas: PMMA HF, para o caso da resina com maior fluidez; PMMA LF para a resina de menor fluidez, logo maior viscosidade e PMMAe para o tipo elastomérico. Os índices de fluidez dos polímeros acima mencionados secos em estufa a 80°C por 24h estão apresentados na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1 Características de fluidez dos polímeros empregados.

Polímeros	IF* (g/10min)	Temperatura (°C) / Carga (Kg)
Innova PS N1841	14,5	200 / 5
Innova PS N2560	4,1	200 / 5
Unigel PMMA HF	16,4	230 / 3.8
Unigel PMMA LF	2,0	230 / 3.8
Unigel PMMAe	1,3	230 / 3.8

* Dados obtidos de acordo com ASTM D-1238

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização reológica dos polímeros

As resinas poliméricas foram previamente secas em estufa a 80°C por 24h. O comportamento reológico dos polímeros foi obtido por medidas realizadas em um Reômetro Capilar Instron (modelo 4467), pelo acoplamento à saída do barril de um capilar com 0,76 mm de diâmetro (D) e 26,2 mm de comprimento - L (L/D = 34). As taxas de cisalhamento varreram uma ampla faixa de 30 a 15000 s⁻¹ a temperaturas de 240, 260 e 280 °C. Essa faixa de cisalhamento, corrigida pela equação de Rabinowitsh, cobre aquela típica do processo de extrusão. Aqui, além de avaliar as características de viscosidade dos materiais, tem-se uma visão da razão de viscosidades dos polímeros utilizados e, portanto, das características de quebra da segunda fase. As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento corrigida para as resinas de poliestireno e polimetilmetacrilato foram levantadas e são apresentados mais a frente.

3.2.2 Equipamento de Processo

Os polímeros foram processados em uma extrusora dupla-rosca modular interpenetrante corrotativa Werner-Pfleiderer ZSK 30, com auxílio de dois alimentadores gravimétricos tipo K-Tron, um para pellet e outro para pó. O perfil de rosca utilizado foi aquele denominado 2KB45 (ver Fig. 3.1), possuindo elementos de malaxagem (2 elementos de KB 45/5/42) e barreira de fundido (LH 20/10), com o intuito de amolecimento dos polímeros e uma outra região composta por 2 elementos KB 45/5/28 com características voltada para mistura distributiva. O restante do perfil é formado basicamente por elementos de condução, cuja principal função é a de conduzir o material ao longo do barril até a região próxima ao cabeçote de extrusão (matriz), onde, em função da diminuição do passo dos cinco últimos elementos de condução de 42 mm para 20 mm, tem-se um aumento na pressão local. Dessa forma, o polímero é

forçado a passar pela matriz devido ao gradiente de pressão gerado entre a entrada e saída da mesma.

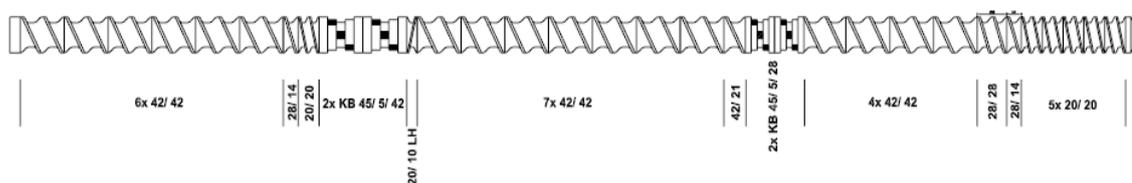


Figura 3.1 Esquema de Perfil de rosca 2KB45, mostrando os tipos de elementos modulares presentes.

3.2.2.1 Misturas poliméricas PS/PMMA

As resinas de polimetilmetacrilato recebidos na forma de pó foram extrudadas, resfriadas e granuladas com o intuito de facilitar a posterior mistura com as resinas de poliestireno, estes na forma de pellet. Os perfis de temperatura utilizados na granulação das resinas de PMMA estão apresentados na Tabela 3.2. Suas escolhas tiveram como base o processo de degradação dos mesmos que se dá por despolimerização [45], fato verificado pelo aparecimento de bolhas e pequenos estouros no material na saída da extrusora a temperaturas mais altas. A vazão mássica e rotação da rosca utilizada nas etapas de granulação e mistura das resinas foram respectivamente de 3 Kg/h e 65 rpm.

Tabela 3.2 Perfis de temperatura utilizados durante a preparação das amostras.

Polímeros/misturas	Temperatura das zonas (°C)	Rotação (rpm)	Alimentação gravimétrica (Kg/h)
granulação PMMA HF	200, 220, 200, 200,200,200	65	3
granulação PMMA LF	200, 230, 220, 220,220,220	65	3
PS N1842 / PMMA HF 0,15% - 1,0%	200, 230, 220, 220,220,220	65	3
PS N2560 / PMMA LF 0,15% - 1,0%	200, 230, 220, 220,220,220	65	3

Os parâmetros operacionais utilizados vazão e rotação são relativamente baixos quando comparados com os aplicados industrialmente. Buscou-se submeter o material ao mínimo processo degradativo possível na etapa de preparação das amostras.

Após a granulação, as resinas de polimetilmetacrilato foram misturadas as resinas poliestireno, adicionadas em frações que variaram de 0,15% - 1,0% em peso. Aqui, o poliestireno está em maior quantidade sendo a fase matriz, enquanto que o polimetilmetacrilato é a fase dispersa. O perfil de temperaturas é semelhante ao mostrado na granulação do PMMA LF, vide Tabela 3.2. Também foram mantidas a mesma taxa de alimentação mássica 3 Kg/h e rotação 65 rpm.

Na etapa de mistura, PMMA HF foi misturado ao PS N2560, enquanto que o PMMA LF foi misturado ao PS N1841, obtendo-se assim razões de viscosidades abaixo e acima de 4, respectivamente. 6 Kg de mistura previamente tamboreada de poliestireno na forma de pellet contendo um percentual de 1,0 % em peso de PMMA peletizado foi extrudado para a preparação de um master. Este passou por um segundo tamboreamento e homogeneização para posterior diluição em poliestireno puro, a fim de se chegar a concentrações de 0,15 % - 0,75 % em peso de PMMA. Um mínimo de 2 Kg foi necessário de cada composição para a realização da etapa de medidas com monitoramento em tempo real. Como verificado em trabalhos anteriores em nosso grupo [48], por medidas em tempo real da turbidez do meio, o processo de obtenção de misturas homogêneas seja na preparação de nanocompósitos ou misturas poliméricas não se completa na primeira extrusão. Portanto, um reprocessamento se faz necessário de forma a garantir uma melhor homogeneização do sistema multifásico. Aqui, o reprocessamento foi feito e ao mesmo tempo realizou-se o monitoramento em tempo real das misturas.

3.2.3 Monitoramento em tempo real

3.2.3.1 Sistema de monitoramento em tempo real

O sistema de monitoramento em tempo real aplicado nesse trabalho denominado Reo-polarímetro foi desenvolvido recentemente em nosso grupo [21]. Ele é formado pelas seguintes partes: camisa com sistema de resfriamento constituído de espiras internas para circulação de água e que servem como suporte para a fonte de radiação eletromagnética (lâmpada dicróica operando com potência de 4,5W) e da célula foto-resistiva tipo LDR; uma matriz do tipo fenda retangular de dimensões de 40x15x1,5 mm pela qual o polímero fundido flui; isolamento térmico tipo Celeron®; janelas transparentes de vidro boro-silicato; filtro verde ($\lambda = 546 \text{ nm}$) e dois polarizadores, um denominado polarizador (**P**) e o outro analisador (**A**). O sistema de aquisição de dados é formado por: notebook para controle, apresentação e armazenamento dos dados por meio do programa Lab View (National Instruments); condicionador de sinais; placa de conversão de sinais (National Instruments NI 6812); fonte estabilizada DC de energia elétrica. Do detector sai um sinal V em milivoltagem, que corresponde à intensidade vista na Equação 3.1 que será condicionado e transformado de analógico para digital pela interface A/D.

Antes da realização dos experimentos de monitoramento devem-se medir as milivoltagens com os polarizadores estando em paralelo (V_p) e cruzados (V_c), ou seja, quando os eixos dos polarizadores estiverem alinhados, caso primeiro, e no segundo caso, formando o ângulo de 90° entre eles, com a direção de fluxo passando a 45° dos mesmos. Dessa forma, pode-se obter o valor de V normalizado como segue,

$$V_N = \frac{V - V_c}{V_p - V_c} = \text{sen}^2\left(\frac{\pi \text{OPD}}{\lambda}\right) \quad (3.1)$$

Para medidas durante o processamento de extrusão, o sistema de detecção óptico é acoplado à matriz tipo fenda para monitoramento normal ao plano 1-3 (ver Figura 2.5), ou seja, na direção paralela ao plano onde se desenvolve o gradiente de velocidades. Dessa forma, as respostas de birrefringência obtidas serão resultados médios de todos os campos de deformação aplicados ao longo da linha de ação do feixe [10,21]. A matriz localiza-se na saída da extrusora, presa ao cabeçote de extrusão, de acordo com o exposto nas Figuras 3.2 e 3.3. Também são apresentados os respectivos dispositivos acima citados.

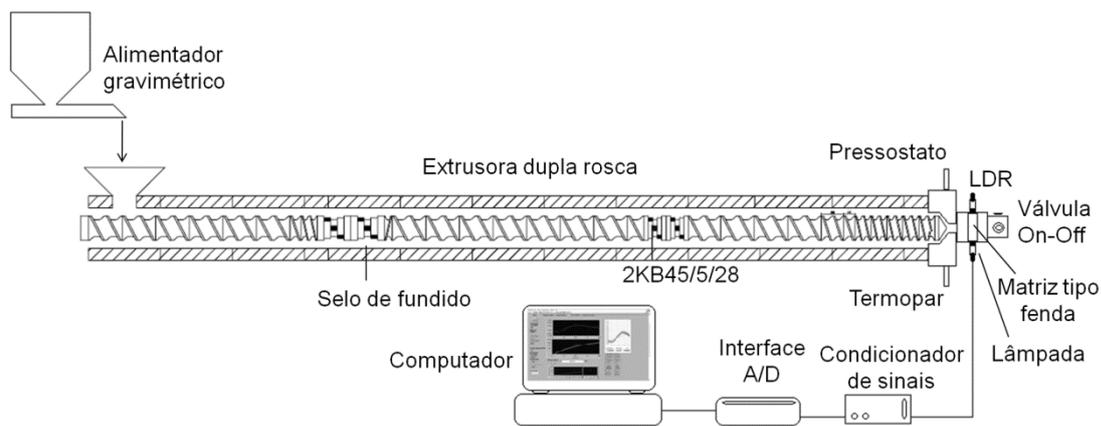


Figura 3.2 Esquema de acoplamento do sistema de monitoramento em tempo real ao processo de extrusão.

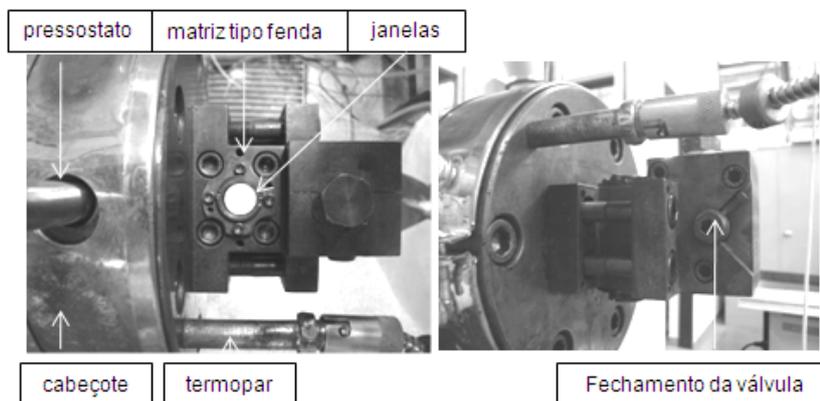


Figura 3.3 Esquema de acoplamento da matriz tipo fenda a válvula e ao cabeçote de extrusão.

3.2.3.2 Escolha do tipo de geometria das janelas ópticas do detector

Durante o desenvolvimento do sistema de detecção em tempo real para obtenção da birrefringência dos polímeros sob fluxo, os testes preliminares mostraram que as pressões impostas sobre as janelas de vidro de borossilicato - BK7 provocavam uma mudança na resposta do sinal lido [21], fato não apontado na literatura, cujas medidas em sua grande parte eram realizadas em bancada. Em adição, quando postas entre polarizadores cruzados, as janelas apresentavam tensões residuais em virtude do processo de obtenção do bastão de vidro a partir do qual elas foram confeccionadas. Dessa forma, antes de qualquer ensaio, as janelas de vidro eram submetidas a um processo de relaxação de tensões residuais em forno tipo mufla por um período de 24 h, a uma temperatura de 540 °C.

Adotou-se uma metodologia realizada antes do monitoramento do fluxo que permitia a obtenção da resposta da birrefringência de deformação das janelas, resposta esta que deveria ser descontada do sinal total, composto pela somatória das contribuições do fluxo e das janelas de vidro. O método, em um primeiro momento, consistia no fechamento da saída da extrusora com o auxílio de uma válvula, acoplada a frente da matriz tipo fenda, como mostra as Figuras 3.2 e 3.3, respectivamente. Posteriormente, alimentava-se uma quantidade de 40 g de polímero, bombeada até o cabeçote da extrusora, visto pelo aumento de pressão dado pelo pressostato acoplado ao cabeçote da extrusora, desligando-se em seguida a extrusora. No segundo momento, o controle se dava através do sistema computadorizado. Uma rampa de rotação era alimentada ao programa, de tal forma que, a rotação da rosca aumentava automaticamente elevando a pressão no cabeçote e conseqüentemente sobre as janelas cilíndricas, permitindo assim a obtenção da resposta do sinal óptico da janela em função da pressão imposta. Entretanto, o sistema estava limitado a trabalhar a baixas pressões, em torno de 350 Psi ~ 2,4 MPa, pois as janelas cilíndricas quebravam com frequência, além de ocorrer vazamento de polímero na interface janelas de vidro/metal da matriz tipo fenda. Com isso, o comportamento óptico das janelas a altas pressões não era conhecido.

No presente trabalho, foram realizados testes tanto com janelas cilíndricas como com janelas de geometria cônica a fim de eliminar os problemas citados. Dois suportes metálicos cilíndricos e vazados com 25 mm de altura, diâmetro maior de 18 mm e diâmetro menor 16 mm foram construídos para comportar as janelas cônicas e permitir o encaixe nos rasgos de 21 mm de diâmetro da matriz tipo fenda já existente. A metodologia aplicada durante os testes sem fluxo na extrusora e com monitoramento em tempo real continuou a mesma, porém a quantidade de material alimentada a extrusora passou 40g de para 130g, o que possibilitou o estudo da influência da birrefringência de deformação das janelas de ambas as geometrias a pressões acima de 900 psi ~ 6,2 PMa. Os resultados são mostrados e discutidos mais à frente.

3.2.3.3 Monitoramento em tempo real com abertura e fechamento da válvula

O primeiro teste de monitoramento em tempo real está mostrado na Figura 4.8. 40g da mistura original de PS N1841/PMMAe tamboreada foi alimentada a extrusora, bombeada em direção a matriz de extrusão, verificado pelo aumento de pressão mostrado pelo pressostato contido no cabeçote. Nesse momento o alimentador gravimétrico foi acionado, alimentando poliestireno puro a uma vazão mássica de 4 Kg/h, assim também como o sistema de aquisição de dados. A mistura de alta concentração no interior da matriz do tipo fenda produz um alto valor de turbidez, a qual reduz à medida que se dilui o sistema em poliestireno puro. Durante a corrida, a válvula passou por um processo de ciclagem, manualmente aberta por um período de 20s e então fechada por um período de 10s. Essa ciclagem foi realizada até quase poliestireno puro sair da extrusora. O perfil de temperatura usado foi de 260 °C em todas as zonas da extrusora e a rotação de 70 rpm. Esse experimento foi realizado fazendo-se uso das janelas com geometria cilíndrica, anterior a etapa 3.2.3.2.

3.2.3.4 Monitoramento em tempo real com parada da alimentação

O estado estacionário consiste de um tipo de processamento do polímero em que a extrusora se encontra no estado de equilíbrio bombeando material a uma vazão constante, sendo mantidos também constantes outros parâmetros como a temperatura e a rotação da rosca. A metodologia com parada da alimentação foi desenvolvida em substituição ao estado estacionário permitindo a realização de experimentos de forma mais rápida, eliminando gasto excessivo de material e por varrer uma ampla faixa de cisalhamento em um único ensaio. Uma determinada vazão mássica foi mantida constante por um período de 40s alimentando a extrusora com polímero, sofrendo logo em seguida uma parada de alimentação. A rotação permanece a mesma e a máquina é esvaziada no devido período, a depender da quantidade de material antes alimentada. Dessa forma, a vazão se torna variável e decrescente, assim também como a pressão de entrada da matriz tipo fenda. Logo, é possível estimar vários graus de orientação na região interna a matriz tipo fenda por medidas ópticas de birrefringência, fazendo-se uso do Reo-polarímetro. Conforme será mostrado mais a frente, existe uma boa correlação nas respostas ópticas entre o método em estado estacionário e o método de parada de alimentação. Os testes foram realizados em duas etapas, a saber:

- i) Processamento em estado estacionário - As resinas PS N1841 e PS 2560 foram processadas aumentando-se a vazão mássica de 2 – 8 Kg/h a cada 200 s, variando-se de 1 Kg/h. Isso permite a coleta de um grande número de pontos a uma mesma vazão por meio do monitoramento em tempo real. Utilizou-se um perfil de temperatura de 260 °C em todas as zonas do barril da extrusora e uma rotação de 90 rpm.
- ii) Processamento com parada da alimentação – A resina PS 2560 foi alimentada a extrusora a uma vazão mássica inicial de 10 Kg/h. Posteriormente, desligou-se a alimentação e manteve-se a rotação de 90 rpm, com o perfil de temperatura de 260 °C. Os dados aqui coletados (em duplicata) foram tratados juntamente com aqueles obtidos em

estado estacionário, sobrepondo assim às curvas levantadas, como mostrado na Figura 4.9.

As etapas experimentais envolvendo o monitoramento em tempo real acima descritas foram realizadas com a válvula acoplada a frente da matriz tipo fenda, na saída da extrusora, o que aumenta a pressão lida no cabeçote. Há uma maior queda pressão dentro da matriz tipo fenda, já que se aumenta o caminho por onde o polímero flui, além da contribuição por perda de temperatura. A válvula, no entanto, não possui um formato retangular, como aquele encontrado na matriz tipo fenda. Alguns experimentos sem a válvula foram realizados pela metodologia com parada de alimentação. Como as pressões sem válvula são bem mais baixas, escolheu-se o PS N2560 de maior viscosidade e um perfil de temperaturas em todas as zonas de 250 °C, contribuído para aumento de orientação do polímero, salvo a primeira zona, onde a temperatura era de 200 °C.

3.2.3.5 Monitoramento em tempo real da orientação das misturas poliméricas

As misturas poliméricas preparadas na etapa 3.2.2.1 foram processadas pelo método com parada da alimentação. Inicialmente, foi feito o processamento dos poliestirenos puros e posteriormente de suas misturas com o polimetilmetacrilato. O perfil de temperaturas foi de 200°C na primeira zona e de 250°C para as 5 últimas, com uma rotação de 90 rpm. Com a extrusora funcionando de acordo com os parâmetros operacionais acima, assim também como o sistema de monitoramento em tempo real, o material foi alimentado a uma vazão mássica de 25 Kg/h, perdurando por 40s. Em seguida, parou-se a alimentação gravimétrica à extrusora, tornando a vazão na região interna da matriz tipo fenda variável, a qual decaía com o tempo, evidenciada pela queda de pressão lida. Assim, pode-se estimar vários graus de orientação dos polímeros puros e misturas em estudo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização reológica dos polímeros

A caracterização reológica dos polímeros foi realizada por reometria capilar, uma vez que as taxas de cisalhamento típicas desse ensaio se enquadram às encontradas no processamento por extrusão. Na Figura 4.1 apresentam-se as curvas reológicas de cada polímero, juntamente com as temperaturas escolhidas de 240, 260 e 280°C, respectivamente. Como as taxas aplicadas são elevadas, as curvas obtidas apenas revelam a característica de pseudoplasticidade intrínseca a cada resina. Portanto, não se observa o platô Newtoniano, resposta típica ao se aplicar baixas taxas de cisalhamento (abaixo de 10 s^{-1}). Para ambas as resinas, com o aumento da taxa de cisalhamento, têm-se a diminuição da viscosidade dos polímeros. Isso ocorre, pois, com o aumento das taxas de cisalhamento as cadeias moleculares do polímero tendem a se alinharem na direção de fluxo, diminuindo a resistência ao esmo, já que a quantidade de emaranhados é menor. A uma alta taxa de cisalhamento, a velocidade de desemaranhamento é maior comparado a formação de novelos, dessa forma a resposta do polímero se dá pela diminuição da viscosidade [46]. Com relação à temperatura, é sabido que esta influencia muito mais fortemente a região do platô Newtoniano. No entanto, o aumento da temperatura tende a diminuir a viscosidade das resinas devido ao aumento dos movimentos intermoleculares e do volume livre entre as moléculas. Esse aumento de volume livre diminui o atrito entre as moléculas e, como consequência, tem-se a diminuição da viscosidade.

Nas Figuras 4.1a e 4.1b são mostradas as sobreposições das curvas de viscosidades para o PS 2560 com PMMA HF, bem como para o PS N1841 com PMMA LF, para as temperaturas de 240, 260 e 280°C, a fim de melhor visualização da diferença de viscosidades para os sistemas com diferentes razões de viscosidades. Os resultados de reometria capilar estão de acordo com aqueles mostrados por medidas de índice de fluidez (ver Tabela 3.1).

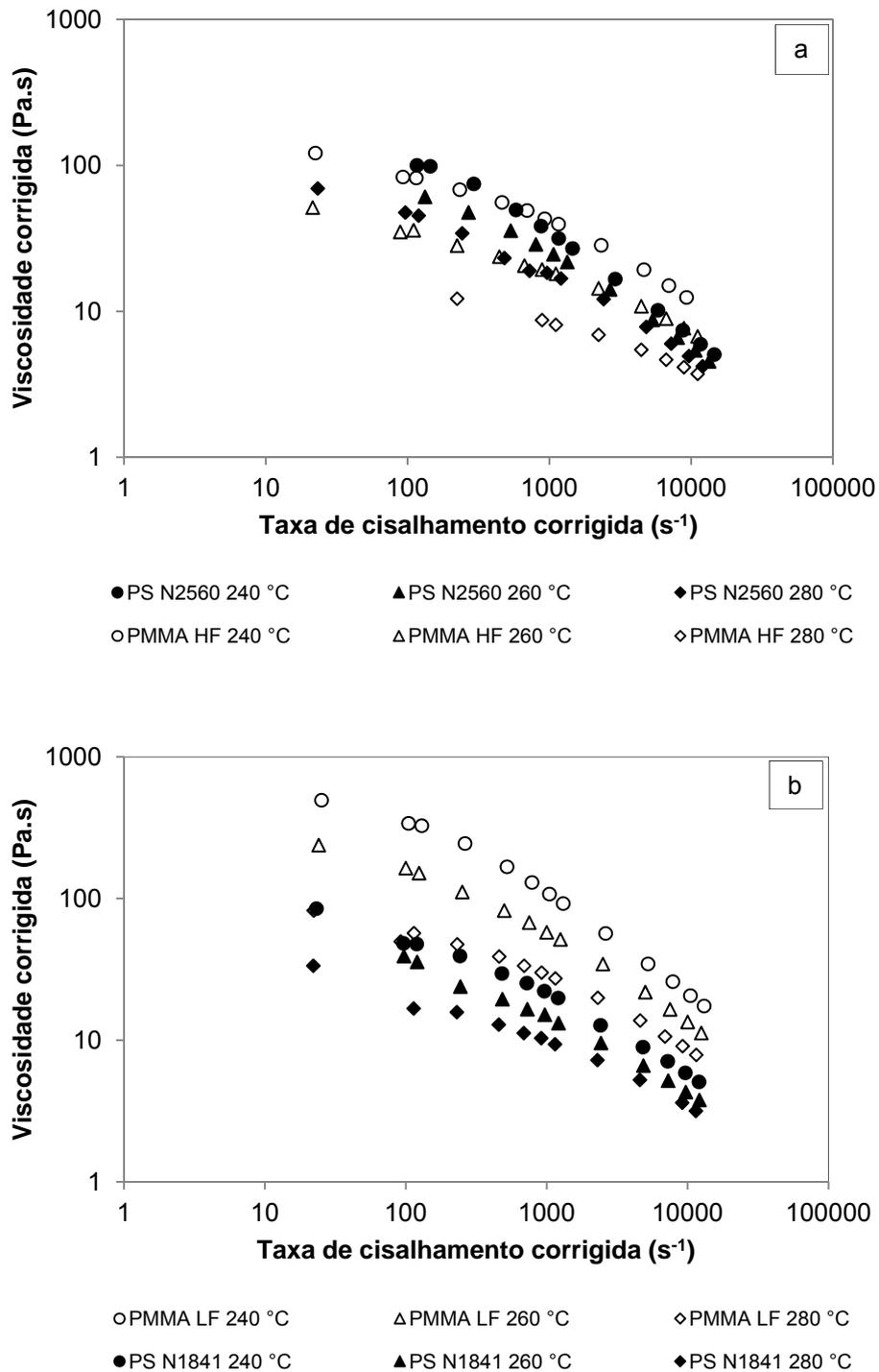


Figura 4.1 Curvas de viscosidade corrigida versus taxa de cisalhamento corrigida para as resinas de poliestireno e polimetilmetacrilato as temperaturas de 240, 260 e 280 °C.

Na Figura 4.1a, para uma mesma temperatura de ensaio, observa-se que o polimetilmetacrilato é mais viscoso que o poliestireno em toda a faixa de cisalhamento. Já para a Figura 4.1b o poliestireno é mais viscoso, ocorrendo uma inversão de comportamento a um determinado valor de cisalhamento, pois a taxas mais altas ocorre o cruzamento das curvas, uma vez que o poliestireno apresenta um maior comportamento pseudoplástico. Com o aumento de temperatura, observa-se um deslocamento desse ponto de cruzamento para taxas de cisalhamento maiores.

Através do cálculo dos índices de consistência - K e dos índices da lei das potências - n (ver apêndice A), foi possível levantar as curvas de razão de viscosidades em função das taxas de cisalhamento aplicadas. Esses dados são mostrados na Figura 4.2a e 4.2b.

Para o caso das misturas do sistema PS 2560/PMMA HF, verifica-se um aumento na razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento aplicada. Isso é explicado pelo fato do polimetilmetacrilato, sendo a fase dispersa, apresentar uma queda menos acentuada de viscosidade com o cisalhamento, isto é, ser menos pseudoplástico quando comparado ao poliestireno. Como sabido da teoria de quebra das partículas de segunda fase, uma razão de viscosidades (p) entre 0,1 e 1,0 propicia mais facilmente o processo quebra. O cruzamento de curvas antes mencionado delimita exatamente o ponto onde se tem a igualdade de viscosidades dos polímeros. Na Figura 4.2a, percebe-se que em toda a região correspondente a faixa de cisalhamento do processo de extrusão a razão de viscosidades p é menor que a unidade, independente da temperatura de ensaio.

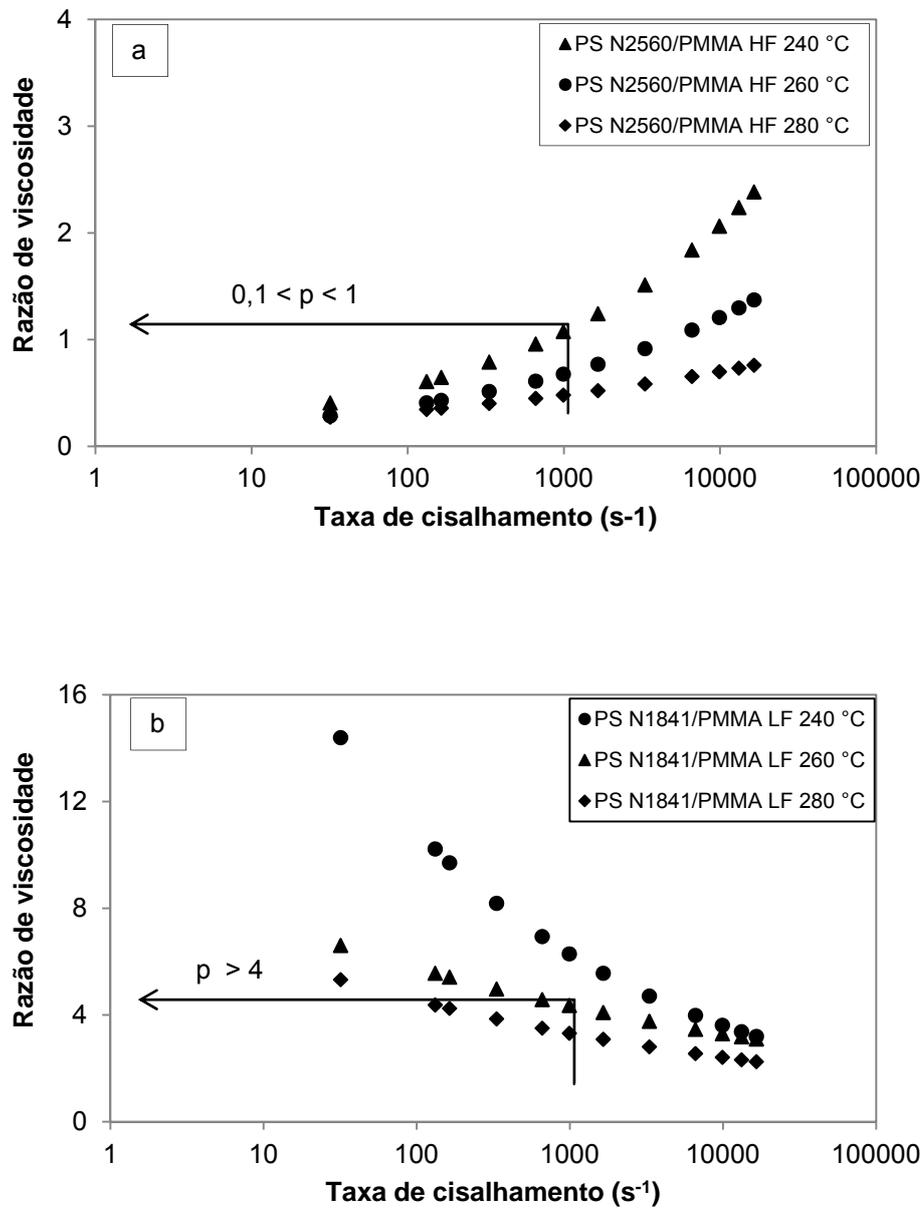


Figura 4.2 Curvas de razão viscosidades versus taxa de cisalhamento para as misturas poliméricas de poliestireno e polimetilmetacrilato a temperaturas de 240, 260 e 280 °C: a – PS 2560/PMMA HF; b – PS 1841/ PMMA LF.

Na Figura 4.2b, onde se tem o sistema PS N1841/PMMA LF, há uma inversão de papéis. A razão de viscosidades diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Isso é devido à alta pseudoplasticidade da resina de

polimetilmetacrilato, pois o aumento no efeito de cisalhante provoca uma redução maior de sua viscosidade em comparação ao poliestireno, para todas as temperaturas. No entanto, em função da maior viscosidade apresentada pelo polimetilmetacrilato nesse sistema, a razão de viscosidades dentro da faixa de cisalhamento de extrusão está acima de 4, para temperaturas abaixo de 280° C. Através das Figuras 4.2a e 4.2b é possível verificar o efeito da temperatura sobre a viscosidade dos polímeros, pois a razão de viscosidades cai com o aumento da mesma.

4.2 Escolha do tipo de geometria das janelas ópticas do detector

Na Figura 4.3 e 4.4 são mostrados os resultados da resposta de birrefringência de deformação para as janelas cilíndricas e cônicas, respectivamente, em termos de intensidade de luz transmitida, através de um dos painéis do programa do Reo-polarímetro. São apresentadas as curvas de intensidade do sinal em função do tempo (curva vermelha), da pressão exercida sobre as janelas em função do tempo (curva branca), a curva de aumento automático da rotação da rosca para geração da pressão sobre as janelas e finalmente a curva de intensidade de luz transmitida das janelas em função da pressão imposta. Nesse experimento a válvula impede o fluxo polimérico para que com o aumento da rotação, de acordo com a rampa alimentada ao programa LabView, a massa polimérica concentrada na região posterior da extrusora seja impelida para dentro da matriz aumentando a pressão sobre as janelas. Deve-se tomar cuidado com o alinhamento das partes metálicas durante montagem do sistema, uma vez que pode haver vazamento de polímero, o que influencia na calibração do sinal das janelas por gerar birrefringência de fluxo.

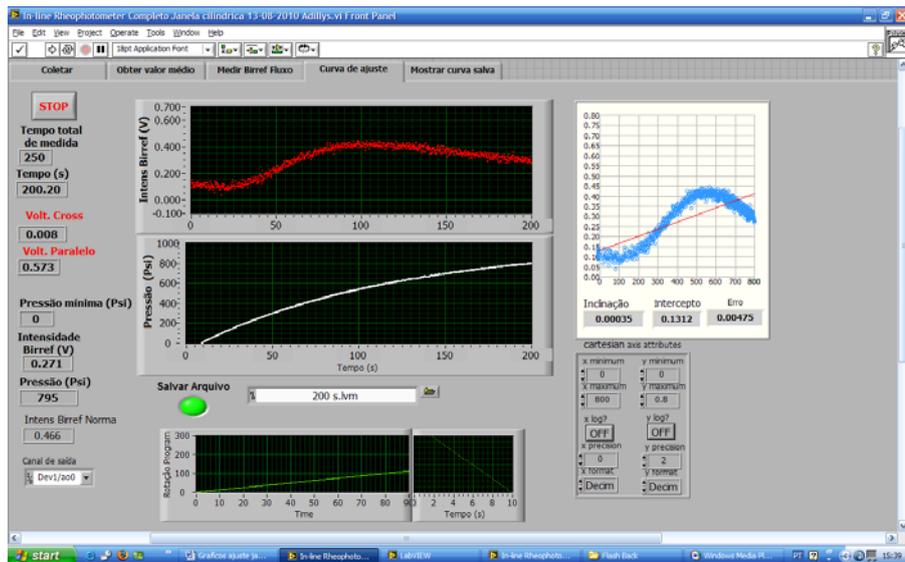


Figura 4.3 Painel de controle do programa utilizado para quantificar o efeito de birrefringência das janelas de vidro cilíndrica

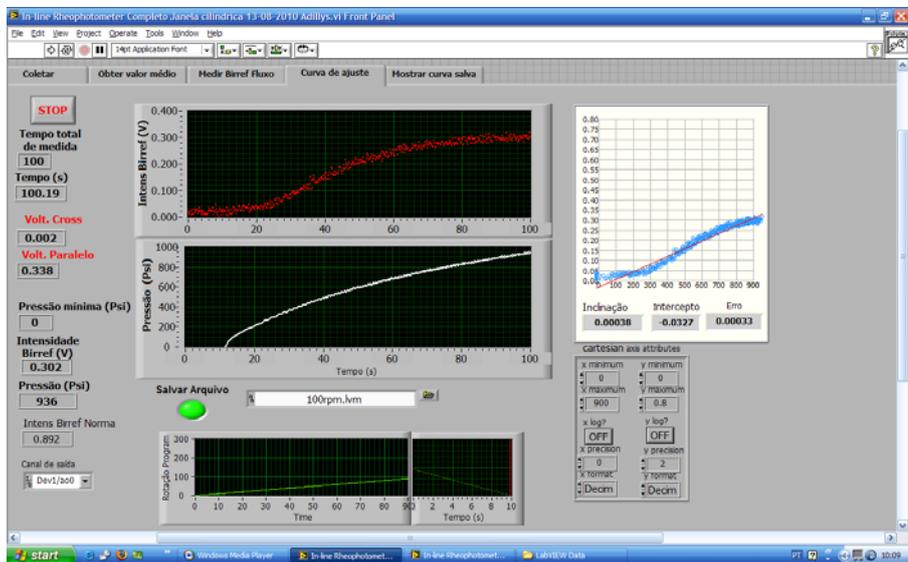


Figura 4.4 Painel frontal do programa do Reo-polarímetro utilizado na quantificação do efeito de birrefringência de formação das janelas de vidro cônica em função da pressão aplicada.

Os dados foram tratados em Excel com o intuito de se levantar a curva de ajuste que melhor se adequava aos pontos experimentais, conforme mostra a Figura 4.5.

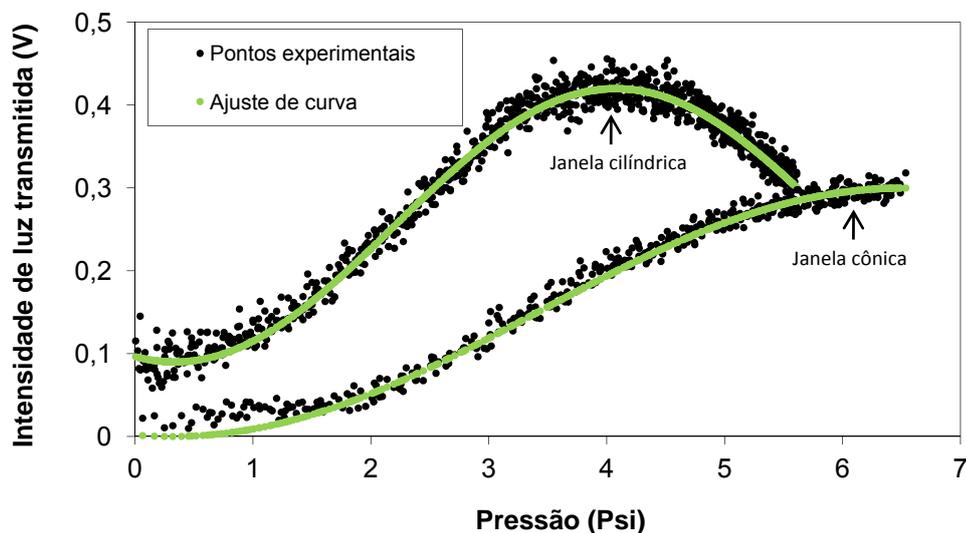


Figura 4.5 Ajuste de curvas para quantificar o efeito de birrefringência de deformação das janelas de vidro cilíndrica e cônica. Na figura é mostrada a intensidade de luz transmitida em função da pressão aplicada.

Com o aumento da pressão sobre as janelas de vidro tanto cilíndricas como cônicas a estrutura interna começa a mudar e, portanto, o índice de refração antes isotrópico começa a se tornar direcional. Isso é enfatizado pelo aumento na intensidade de luz transmitida, que segue um comportamento senoidal quadrático em ambos os casos. A curva para as janelas cilíndricas atinge um máximo em 4,1 MPa e depois decresce, ou seja, ultrapassa um valor de OPD de 275nm, acima da metade da primeira ordem. Já a curva para as janelas cônicas mostra atingir um máximo a um valor de pressão acima de 6,5 MPa.

Para ambos os experimentos valores bem mais altos de pressão foram atingidos, permitindo a estimativa da resposta de birrefringência de deformação

das janelas a valores acima ou próximos da metade da primeira ordem. Cerca de cinco repetições foram realizadas, mostrando uma boa reprodutibilidade.

A curva de resposta para a geometria de janela cilíndrica é deslocada para valores mais altos de intensidade, como pode ser verificado na Figura 4.5. Isso ocorreu em virtude da acomodação das janelas no suporte metálico usado para ajustá-las a matriz tipo fenda, gerando tensões residuais. Observa-se também que a curva de intensidade de luz transmitida para as janelas cônicas é deslocada para valores mais altos de pressão. A Figura 4.6 mostra o esquema de mudança de índice de refração em função da aplicação da pressão pelo polímero impelido para dentro da matriz, no sistema sem fluxo. Da esquerda para a direita se tem a acomodação da janela cilíndrica à matriz, o detalhe do sistema do travamento usado segurar a janela cilíndrica e o suporte metálico usado na acomodação e encaixe da janela cônica à matriz.

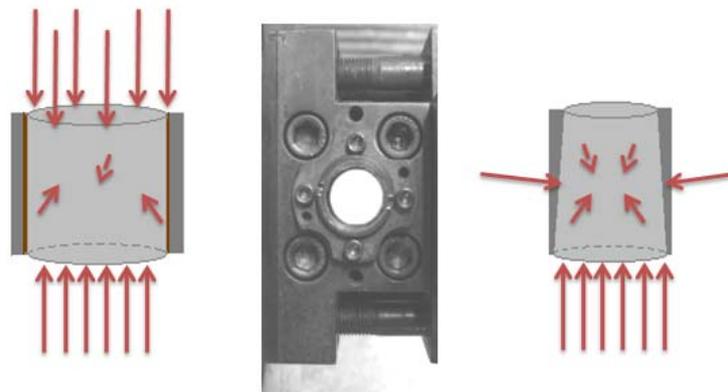


Figura 4.6 Esquema de mudança de índice de refração em função da pressão.

Acredita-se que para a janela cilíndrica a maior mudança de índice de refração é no sentido longitudinal, pois o sistema de travamento está em contato direto com as bordas da superfície das janelas, de tal forma que, a ação dos vetores força de reação é mais intensa nessa direção. Isso implica em uma mudança brusca de birrefringência. No caso das janelas cônicas, o sistema de travamento está em contato direto com o suporte metálico, logo não há vetor reação na superfície externa das janelas. Como birrefringência é dada pela diferença de índices de refração na direção longitudinal e radial das janelas, acredita-se ocorreu uma melhor acomodação das tensões por parte

das janelas cônicas, provocando uma mudança menor na diferença de índice de refração nas direções citadas. Isso explica o dado deslocamento do sinal no eixo das pressões. Logo, conclui-se que a influência do sinal óptico das janelas cônicas se dá a pressões maiores.

De acordo com os resultados de ajuste de curva, ambas as janelas cilíndricas e cônicas podem ter seu comportamento óptico em função da pressão aplicada representado por uma curva senoidal quadrática dada pela Equação 4.1 em seguida,

$$I = I_0 + A \sin^2 \left[\pi \left(\frac{P - P_0}{W} \right) \right] \quad (4.1)$$

onde: I - intensidade de luz transmitida, I_0 - deslocamento de intensidade a partir da linha de base zero, A - uma constante, P - pressão sobre a janela, P_0 - deslocamento de pressão e W - comprimento de onda da curva senoidal dado em MPa. Aqui, o dado deslocamento no eixo das intensidades apresentado na resposta das janelas cilíndricas pode ser corrigido pelo valor de I_0 . Em alguns trabalhos encontrados na literatura, realizados na bancada em reômetros, o efeito das janelas é desprezado, ou seja, sua contribuição no resultado final não é levada em consideração. Porém, este não é o caso para as medidas aqui realizadas.

Embora se tenha conseguido levantar a curva de ajuste da janela cilíndrica para altas pressões, os problemas de quebra e vazamento de polímero persistiram ao se tentar monitorar o fluxo polimérico em medidas em tempo real. Além do mais, não há praticidade alguma na montagem do sistema com esse tipo de geometria. Isto não foi o caso da geometria cônica, que se mostrou como a melhor alternativa para sanar os problemas acima citados. Daqui em diante, os resultados a serem mostrados fizeram uso do sistema de janelas cônicas, salvo no caso do ensaio preliminar de abertura e fechamento de válvula. Os valores dos parâmetros usados para a simulação da curva para as janelas cônicas durante os ensaios de monitoramento são: $I_0 = 0$ V, $A = 0,265$ V, $P_0 = 0,34$ MPa e $W = 12,4$ MPa.

4.3 Monitoramento em tempo real com abertura e fechamento da válvula

Na Figura 4.7 são mostrados os resultados de reometria capilar para as resinas de poliestireno PS N1841 e PMMAe medidas na faixa de cisalhamento do processo de extrusão.

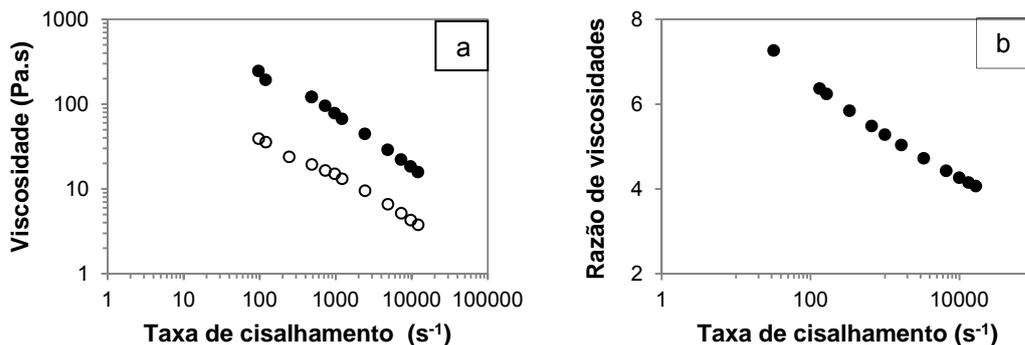


Figura 4.7 a – Curvas de viscosidade para as resinas de poliestireno (símbolos abertos; $n = 0,52$; $K = 359,5$) e polimetilmetacrilato (símbolos fechados; $n = 0,43$; $K = 3062$) medidas a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$; b – estimativa da razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A partir da Figura 4.7 fica claro que o PMMAe é bem mais viscoso do que o PS N1841 dentro de toda a faixa de cisalhamento do processo de extrusão, seguindo o mostrado nos ensaios de fluidez (ver Tabela 3.1). Após o cálculo do índice da Lei das potências - n e o índice de consistência - K , levantou-se a curva de razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Figura 4.7b). A razão de viscosidade diminui em função da taxa de cisalhamento, o que era esperado devido à maior pseudoplasticidade do PMMA LF a altas taxas de cisalhamento. Como o fluxo na região interna da matriz do tipo fenda é puramente cisalhante, a razão de viscosidades na faixa de cisalhamento de extrusão é superior àquela para quebra de partículas de segunda fase, $p > 4$. O efeito de quebra de partículas provavelmente aumentaria o espalhamento de luz se o tamanho das partículas estivesse dentro da faixa do comprimento de onda de luz visível. Nesse caso, um filtro

verde é aplicado ($\lambda \approx 546$ nm). Neste trabalho não se mediu o tamanho das partículas de segunda fase, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

A Figura 4.8 mostra a intensidade de luz transmitida através de uma mistura 50/50 de PS N1841/PMMA LF quando esta está sendo diluída em poliestireno puro. 40g da mistura original de PS N1841/PMMA LF foi alimentada a extrusora, bombeada em direção a matriz de extrusão, verificada pelo aumento de pressão mostrado pelo pressostato contido no cabeçote. Nesse momento o alimentador gravimétrico foi acionado, alimentando poliestireno puro a uma vazão mássica de 4 Kg/h, assim também como o sistema de aquisição de dados. A mistura de alta concentração no interior da matriz do tipo fenda produz um alto valor de turbidez a qual se reduz à medida que se dilui o sistema em poliestireno puro. Durante a corrida, a válvula passou por um processo de ciclagem, manualmente aberta por um período de 20s e então fechada por um período de 10s. Essa ciclagem foi realizada até quase puro poliestireno sair da extrusora.

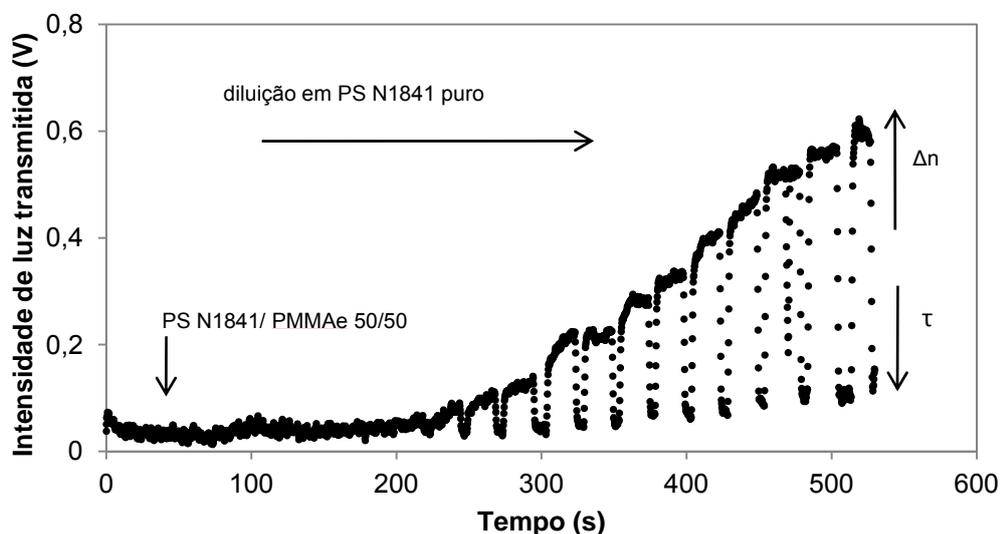


Figura 4.8 Monitoramento da intensidade de luz transmitida através de uma mistura polimérica de PS 1841/PMMAe concentrada sendo diluída em PS 1841 puro.

Quando a válvula está aberta o polímero flui através da matriz gerando orientação das cadeias moleculares e assim birrefringência. À medida que a válvula é fechada, o fluxo do sistema polimérico é cessado reduzindo a orientação molecular e assim a birrefringência.

No início a mistura polimérica é altamente concentrada e dessa forma o espalhamento provocado pelas partículas de segunda fase é intenso, produzindo uma alta turbidez. Isso dificulta a estimativa da birrefringência. Com a diluição do sistema pela a adição de poliestireno puro a concentração de partículas que espalham luz diminui, reduzindo a turbidez. Dessa forma, a contribuição da birrefringência começa a sobrepor o efeito degradativo do sinal por parte da turbidez, aumentando assim a intensidade de luz transmitida. Durante o fechamento da válvula, o fluxo para e as cadeias poliméricas tendem a voltar, emaranha-se, para seu estado de conformação termodinâmico mais provável, reduzindo a orientação polimérica e assim a birrefringência. Além do mais, uma distribuição polidispersa de esferas de PMMA LF distribuídas na matriz de poliestireno toma lugar. Aqui, a maior contribuição do efeito de birrefringência é atribuída à birrefringência de deformação devido à pressurização das janelas de BK7. Também, a turbidez diminui com decorrer do experimento, pois como visto no gráfico anterior a intensidade de luz transmitida aumenta. Em resumo, ao fechar-se válvula, mede-se simultaneamente a birrefringência de deformação das janelas transparentes de vidro e a turbidez do sistema em diluição.

Para polímeros no estado fundido e polímeros amorfos amolecidos, o fenômeno birrefringência global resulta da contribuição de cada componente anisotrópico das cadeias moleculares contidas na massa polimérica. Com o impedimento do fluxo esse efeito anisotrópico ainda permanece, porém em função da conformação molecular ser aleatória um cancelamento do fenômeno de birrefringência toma lugar [7]. Na Figura 4.8, o efeito de birrefringência tende a reforçar a intensidade de luz transmitida enquanto que a turbidez a reduz, como mostrado pelas setas no canto direito do gráfico. Aqui não são feitas deduções dos fenômenos ópticos mencionados devido à necessidade de obtenção de dados na mesma pressão, uma vez que válvula fechada ou aberta

significa pressões diferentes. No entanto, o detector óptico é capaz de desempenhar essa função em tempo real como será visto mais a frente. Um pequeno erro de ciclagem da válvula proporcionou essa conclusão. Os resultados de birrefringência reportados nessa etapa quando a válvula está aberta é devido à birrefringência de fluxo do poliestireno, fase matriz.

4.4 Monitoramento em tempo real com parada da alimentação

A Figura 4.9 mostra os resultados de intensidade de luz transmitida lida pelo Reo-polarímetro em função variação pressão de entrada da matriz tipo fenda, comparando o processamento de polímero em estado estacionário, comumente utilizado no meio industrial, e o método de parada de alimentação. Deve-se destacar que, para as três curvas mostradas no gráfico, as respostas ópticas são contribuição das janelas de vidro somada a contribuição do fluxo polimérico. Como mencionado antes, para o estado estacionário a vazão mássica variou de 2-8 Kg, permanecendo 200s a cada aumento de 1 Kg/h. Isso permite a coleta de um grande número de pontos numa mesma taxa de alimentação. Aqui, em função do modo de alimentação a pressão de entrada da matriz tipo fenda é crescente durante o experimento. Já para o experimento com corte de alimentação a vazão mássica inicial foi de 10 Kg/h, sofrendo uma parada após 40s, e, portanto, a pressão de entrada da matriz tipo fenda é decrescente. Todos os ensaios foram realizados a temperatura de 260°C e rotação de 90rpm, mantendo-se a válvula a frente da matriz tipo fenda.

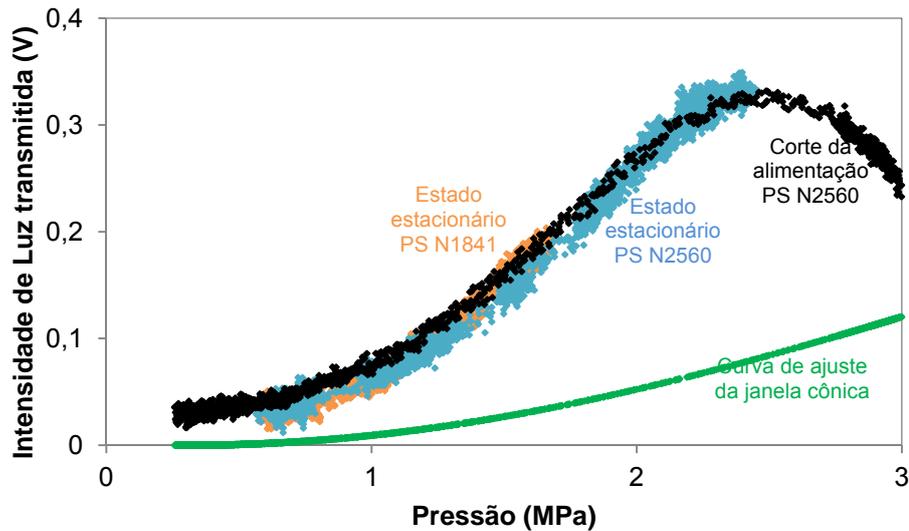


Figura 4.9 Comparativo entre o processamento em estado estacionário com o processamento com parada de alimentação.

Pode-se observar na Figura 4.9 que a variação na taxa de alimentação do poliestireno nos ensaios em estado estacionário casou um aumento na pressão de entrada da matriz tipo fenda, lida pelo pressostato. Como o fluxo polimérico na região interna da matriz tipo fenda é conduzido por diferença de pressão, as cadeias poliméricas são induzidas a orientação no sentido do fluxo gerando anisotropia óptica. A birrefringência é resultado da contribuição individual de cada cadeia polimérica contida no meio, ou seja, a somatória dos efeitos ópticos gerados por todos os componentes anisotrópicos contidos na massa polimérica. O aumento na taxa de alimentação implica em um aumento na taxa de cisalhamento interna a matriz e, conseqüentemente, um número menor de cadeias enveladas e mais cadeias moleculares orientadas, reforçando a intensidade de luz transmitida. Um fato importante a ser destacado quando da realização dos experimentos em estado estacionário é o efeito da viscosidade do polímero de fluxo. O PS 2560 por possuir maior viscosidade elevou a pressão de entrada da matriz tipo fenda a valores bem mais altos em comparação àqueles atingidos pelo PS N1841. Isso permitiu a estimativa de birrefringência a valores próximo da metade da primeira ordem.

Também, a uma mesma pressão, não se observa variações significativas da intensidade de luz transmitida lida pelo detector para polímeros em questão.

Para o caso do experimento com parada da alimentação, curva em preto da Figura 4.9, a vazão mássica de 10 Kg/h eleva a pressão para um valor em torno de 3 MPa. Após a parada da alimentação, a extrusora esvaziou-se ao longo do experimento já que a rotação foi mantida e assim a vazão se torna variável, decaindo com o tempo. Fazendo-se uma leitura a partir da pressão de 3 MPa, verifica-se que a intensidade de luz transmitida cresce até um valor de máximo e, posteriormente, se reduz para um valor próximo de zero. De acordo com a Equação 2.14, a intensidade de luz transmitida passa por ciclos com crescimento e decréscimo da intensidade à medida que a taxa de cisalhamento aparente aplicada cresce. Isso é função do maior grau de orientação das moléculas, o que leva a valores de defasagem entre os raios emergentes do meio birrefringente maiores que a metade da primeira ordem, reduzindo assim a intensidade de luz transmitida. A sobreposição das curvas obtidas no estado estacionário e pelo método de com parada da alimentação mostra que existe uma boa correlação entre os métodos e, dessa forma, tornando este último um método atrativo.

4.4.1 Monitoramento em tempo real com parada de alimentação sem válvula

A Figura 4.10 apresenta a resposta do detector em tempo real para o ensaio com parada de alimentação para o PS N2560 de maior viscosidade a temperatura de 260°C e 90 rpm. A diferença em relação à etapa anteriormente discutida está no fato de que a válvula foi desacoplada da matriz tipo fenda, diminuindo as quedas de pressão. Além do mais, aumentou-se a vazão mássica para um valor de 35 Kg/h a fim de se incrementar a pressão de entrada da matriz facilitando a orientação na região interna a mesma. Porém, de forma a enriquecer a discussão, o autor optou por sobrepor os resultados obtidos quando a válvula se fazia presente.

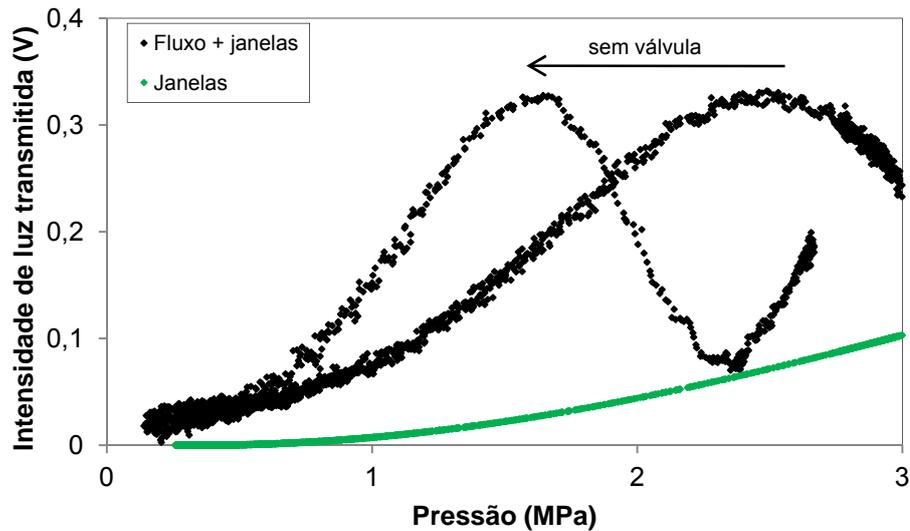


Figura 4.10 Intensidade de luz transmitida em função da pressão para o processamento com parada de alimentação para o PS N2560 sem válvula (curva mais a esquerda) e com válvula (curva mais a direita) a temperatura de 260°C e 90 rpm.

Analisando a Figura 4.10 é fácil perceber a influência na estimativa da birrefringência ao se retirar a válvula antes acoplada à saída da matriz tipo fenda. Claramente, houve um grande deslocamento na curva senoidal quadrática no eixo das pressões, para valores menores, e uma diminuição no período da onda. A válvula dificultava orientação das cadeias poliméricas, exigindo um maior valor de pressão na entrada da matriz para se chegar ao mesmo nível de orientação quando de sua ausência. Para o caso do ensaio sem válvula, em função das altas taxas de cisalhamento geradas dentro da matriz, já que a alimentação inicial foi de 30 Kg/h, um alto grau de orientação molecular é gerado. Isto é comprovado quando se lê a curva de intensidade de luz transmitida da direita para a esquerda, uma vez que a metodologia é de parada de alimentação (decaimento de pressão). A uma pressão de 2,6 MPa o sinal de resposta do detector apresenta uma voltagem de 0,2 V aproximadamente, passa por um mínimo, depois por um máximo, decaindo posteriormente para valores próximo de zero. Isso reforça mais uma vez o fato da existência do fenômeno de múltiplas ordens. Nesse caso em específico, o

sinal total (contribuição do fluxo e das janelas cônicas) alcança a segunda ordem, resultado de um alto grau de orientação devido às taxas de cisalhamento atingidas. Ou seja, a defasagem gerada foi de mais de um comprimento de onda. A Figura 4.10 também esclarece a influência das janelas de vidro (curva em verde) sobre o sinal total resultante; seu efeito é o de deslocamento no eixo das voltagens da curva para valores de intensidade de luz transmitida maiores. Dessa forma, conclui-se que o sinal da birrefringência gerada pelas janelas de vidro é negativo, adicionando-se a birrefringência de fluxo do poliestireno que é negativa de acordo com a literatura [10,19,47]. Isso é corroborado pela intersecção das curvas no ponto de mínimo visto a pressão de aproximadamente 2,4 MPa. Provavelmente, um acréscimo posterior de pressão levaria a curva resultante a passar por mais ciclos, porém com aumento da amplitude do sinal no próximo ponto de mínimo, uma vez que a curva referente à resposta óptica das janelas de vidro é crescente.

Fazendo-se a normalização da curva de intensidade de luz transmitida da Figura 4.10 pelo uso da Equação 3.1 e, posteriormente, substituindo os valores encontrados na Equação 2.15, foi possível estimar grau de orientação em termos de OPD gerado. Os valores de voltagem para polarizadores paralelos - V_p e cruzados - V_c foram de 0,328V e 0V, respectivamente. O próprio detector óptico realiza esse papel, porém ele segue um comportamento da curva dente de serra, apresentando máximos e mínimos. Dessa forma, os dados devem ser corridos já que o OPD é sempre positivo e crescente. Durante os ensaios de extrusão, as janelas de vidro são pressionadas produzindo birrefringência de deformação devido a passagem do polímero de fluxo pela fenda. Aplicando-se a mesma seqüência de cálculos anterior, pode-se converter os valores de intensidade normalizada da janela para OPD. Os dados são apresentados na Figura 4.11.

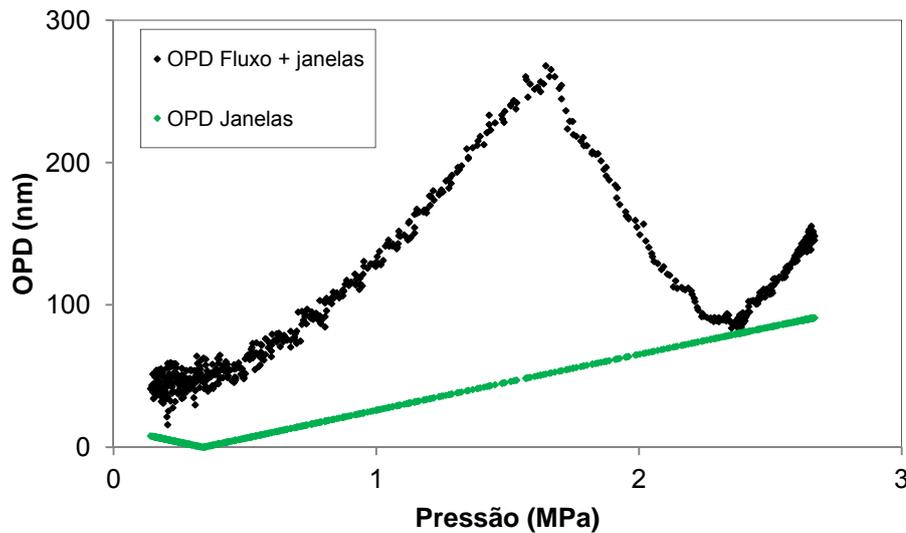


Figura 4.11 Diferença de caminho óptico não corrigido calculada para o sinal do detector OPD fluxo + janelas (curva preta) e diferença de caminho óptico para a curva simulada das janelas de vidro em função da pressão.

Rebatendo-se as duas porções de OPD total em preto (contribuição fluxo somada a das janelas) acima da pressão 1,6 MPa, aproximadamente, de forma a tornar a curva resultante crescente como deve ser e ao mesmo tempo subtraindo dos valores de OPD da contribuição das janelas, a pressões equivalentes, pode-se obter a curva de diferença de caminho óptico referente ao fluxo em função da pressão aplicada. A Figura 4.12 apresenta esse resultado. O gráfico explicita de forma mais didática o efeito da birrefringência de deformação das janelas de vidro durante o monitoramento. Deve-se observar que a escala do eixo das ordenadas dobrou para um valor de OPD de 600nm para acomodar o processo de correção acima descrito.

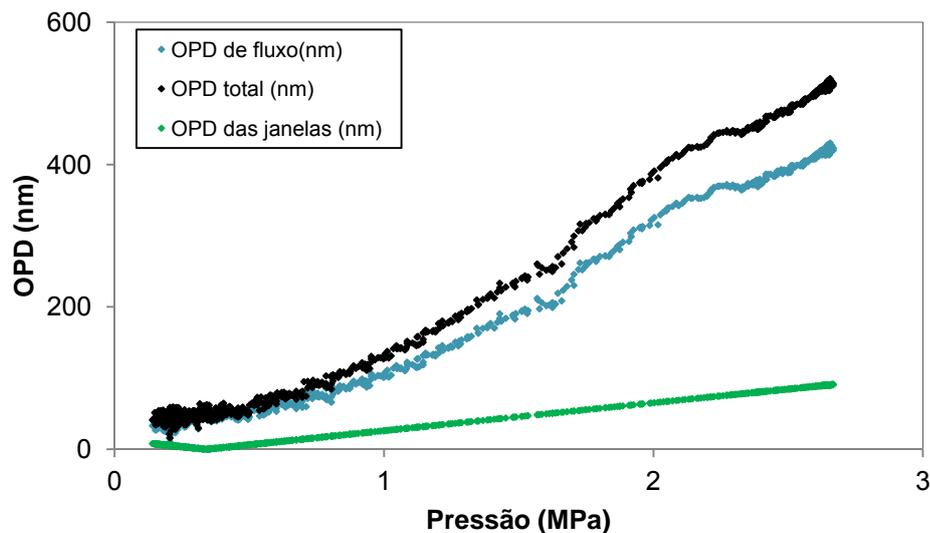


Figura 4.12 Subtração das curvas de diferença de caminho óptico calculada para o sinal do detector OPD fluxo + janelas (curva preta) da diferença de caminho óptico para a curva simulada para as janelas de vidro em função da pressão (curva verde). Como resultado tem-se o OPD de fluxo (curva azul).

Finalmente, sabendo-se que a espessura ou altura da fenda é de 1,5 mm, é possível calcular a birrefringência de fluxo aplicando-se a Equação 2.12, que relaciona a diferença de caminho óptico gerado com a birrefringência, como mostra a Figura 4.13. Embora existam alguns erros experimentais, a correlação mostrada para com uma curva linear é boa. O sinal de birrefringência do poliestireno no gráfico foi corrigido para negativo [47]. A literatura mostra que o cálculo da birrefringência é realizado fazendo-se a subtração do índice de refração paralelo a cadeia e perpendicular a ela. Como para o poliestireno o anel aromático se contra como grupo lateral, sua interação com o feixe de luz incidente é maior devido a maior polarizabilidade e, portanto, a velocidade de propagação na direção perpendicular a cadeia é menor.

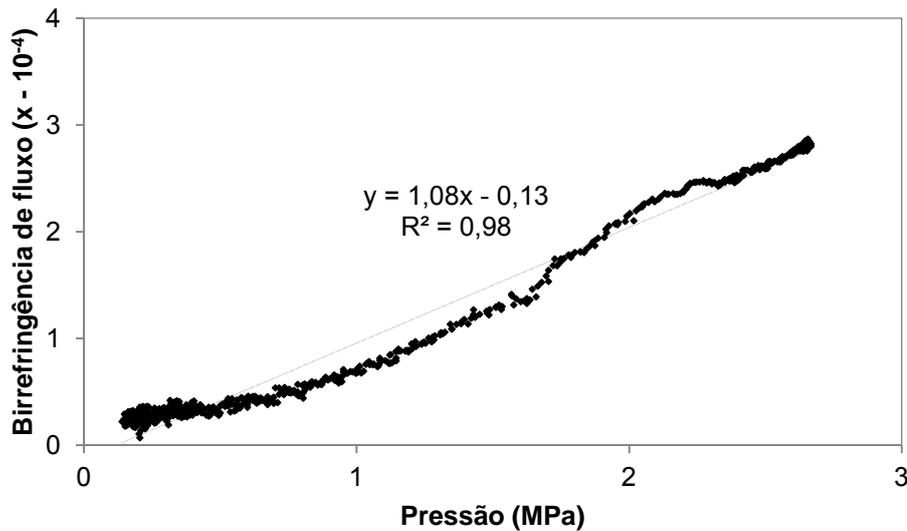


Figura 4.13 Birrefringência de fluxo calculada para o PS 2560 a temperatura de 260 °C.

4.5 Monitoramento em tempo real das misturas poliméricas PS/PMMA

A partir desse momento serão mostrados os resultados de monitoramento em tempo real para as misturas poliméricas pelo método com parada da alimentação. Aqui, optou-se por usar uma temperatura de 250 °C, pois, como mostrado por Soares [21], a diminuição na temperatura leva a um aumento de viscosidade e, portanto, da pressão de entrada na matriz tipo fenda, melhorando o efeito de orientação molecular. Porém, um dos parâmetros de processo determinantes na realização dos experimentos foi o torque da extrusora, que também é monitorado via computador. Com a diminuição da temperatura, esse aumenta muito quando no uso de vazões mássicas relativamente elevadas. Dessa forma, manteve-se a rotação de 90 rpm e uma alimentação em torno de 25 Kg/h.

A Figura 4.14 apresenta os resultados de intensidade de luz transmitida em função da pressão para as misturas poliméricas de PS N2560 / PMMA HF. Comparando a curvas do poliestireno puro obtidas a 250 °C e 260 °C, anteriormente discutida, observa-se mais uma vez o efeito de deslocamento da curva seno quadrática para valores de pressão menores, mimetizando o efeito

da ausência da válvula. A diminuição da temperatura leva a redução do volume livre entre as moléculas aumentando o efeito de fricção e atrito entre elas e as paredes da matriz, contribuindo pra o efeito anisotrópico

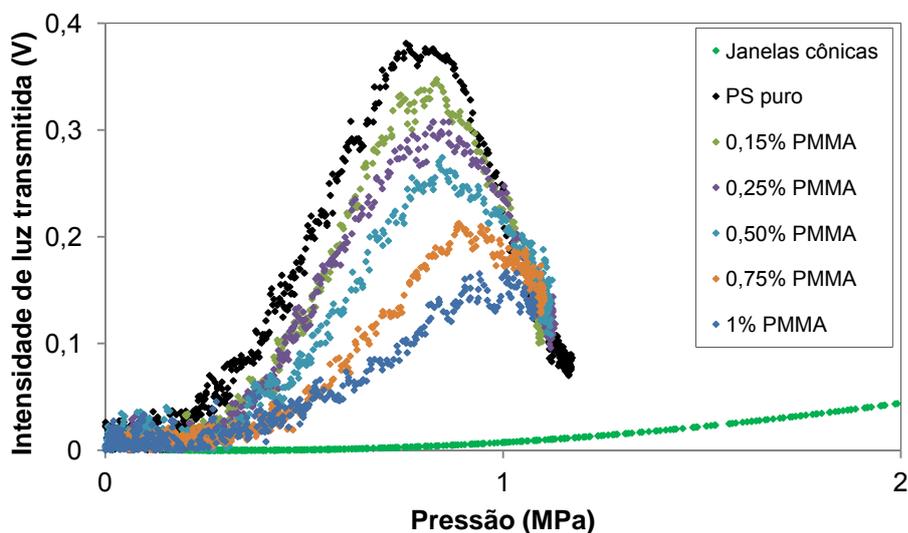


Figura 4.14 Intensidade de luz transmitida em função da pressão para o processamento com parada de alimentação para as misturas PS N2560 / PMMA HF sem válvula on/off a temperatura de 250°C e 90 rpm.

Segundo a literatura [37], uma das grandes dificuldades em se aplicar técnicas de monitoramento que utiliza o princípio de birrefringência para sistemas multifásicos é a turbidez gerada. Na Figura 4.14, observa-se que a faixa de concentração trabalhada permitiu a estimativa da birrefringência durante o processo de extrusão. No entanto, à medida que se aumenta a concentração de PMMA HF no fluxo polimérico, aumenta-se o número de partículas que intensifica o espalhamento luz aumentando a turbidez. A tendência é reduzir a intensidade de luz transmitida que atravessa o meio bifásico.

Para melhor visualização, redesenharam-se as curvas acima mostradas e estas estão apresentadas na Figura 4.15. Aqui, busca-se facilitar o

entendimento pela melhoria da apresentação das curvas, claro, não substituindo os dados experimentais.

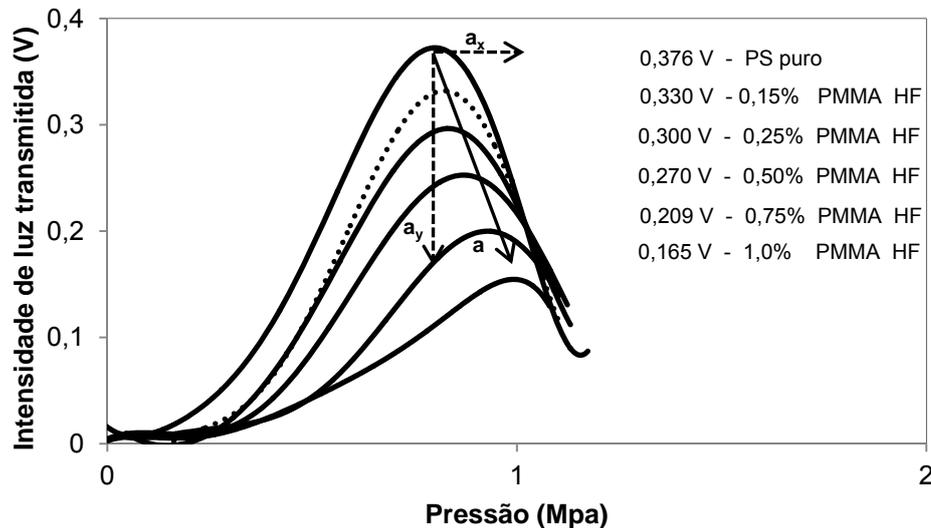


Figura 4.15 Curvas redesenhadas a partir da Figura 4.15 mostrando a Azimute de Influência da Concentração.

Todas as curvas acima mostradas seguem o comportamento seno quadrado apresentando um pico de máximo, alcançando valores de OPD acima da metade da primeira ordem, como será mostrado mais adiante. Com o aumento da concentração da segunda fase, além do deslocamento das curvas para intensidades menores devido à turbidez, elas também são deslocadas para valores de pressão maiores. Logo, percebe-se que de alguma forma a adição de segunda fase de PMMA HF está reduzindo a orientação molecular da fase matriz de PS. Os picos de máximo presente no conjunto de curvas caracterizam uma região de mesmo grau de orientação molecular da matriz de PS; através deles foi traçado um vetor **a** denominado “Azimute de Influência da Concentração”. Sua componente em x indica o deslocamento das curvas no eixo das pressões, enquanto que, a componente em y mostra o sentido de redução do sinal atrelado ao aumento na turbidez. O mecanismo usado aqui para explicar o efeito da concentração de segunda fase na orientação tem haver com o processo de degradação do polimetilmetacrilato. O processo de

degradação do polimetilmetacrilato se dá por despolimerização, quando parte-se do polímero e recupera-se o monômero [45]. Este é quase que exclusivo do PMMA que quando submetida a altas temperaturas libera o monômero metilmetacrilato MMA.

Quando a mistura polimérica PS 2560/PMMA HF está sendo processada por extrusão a uma temperatura de 250 °C, sendo submetida a altas taxas de cisalhamento, acredita-se que o processo de despolimerização tem início liberando monômero de MMA. Esse, por ser solúvel no PS (possuem parâmetros de solubilidade próximos [37,45]), difunde pela matriz agindo como um lubrificante interno, reduzindo o processo de fricção entre as moléculas, o que reduz a orientação molecular, captada pelo detector na forma de birrefringência de fluxo. Assim para se obter o mesmo grau de orientação, facilmente caracterizado pelo máximo da curva senoidal, deve-se aplicar uma taxa de cisalhamento maior. Isso é conseguido com o aumento na vazão mássica que, por sua vez, aumenta a pressão de entrada da matriz. Deve-se enfatizar que o efeito da birrefringência de fluxo da segunda fase é desprezível, uma vez que se trabalhou com sistemas diluídos (até 1% em peso).

Fazendo-se a normalização das curvas de intensidade de luz transmitida da Figura 4.14 pelo uso da Equação 3.1 e, posteriormente, substituindo os valores encontrados na Equação 2.15, foi possível estimar o grau de orientação em termos de OPD gerado, como mostrado na Figura 4.16. Entretanto, tomou-se cuidado em alterar o valor do sinal quando medido com os polarizadores em paralelo (dita voltagem paralelo) com o valor da voltagem no máximo da curva senoidal. Isto elimina o efeito de turbidez gerado pela presença das partículas da segunda fase, função da sua concentração. Os novos valores estão apresentados na legenda da Figura 4.16.

Como mostra a Figura 4.16, independente da concentração de PMMA HF trabalhada verifica-se que o nível de orientação alcançada foi o bastante para levar o sinal de resposta do detector acima da metade da primeira ordem. Os valores de OPD calculados são superiores a 275 nm. A uma pressão 1,1MPa, mesma vazão mássica, observa-se uma queda na viscosidade e portanto na capacidade de orientação molecular da matriz de PS dada em OPD

em função do aumento da concentração da segunda fase de PMMA, conforme discutido anteriormente. Para o poliestireno puro ele está em torno de 420 nm enquanto que com uma quantidade de polimetilmetacrilato de 1,0 % em peso, este valor cai para 330 nm, aproximadamente; uma queda em torno de 20% na orientação.

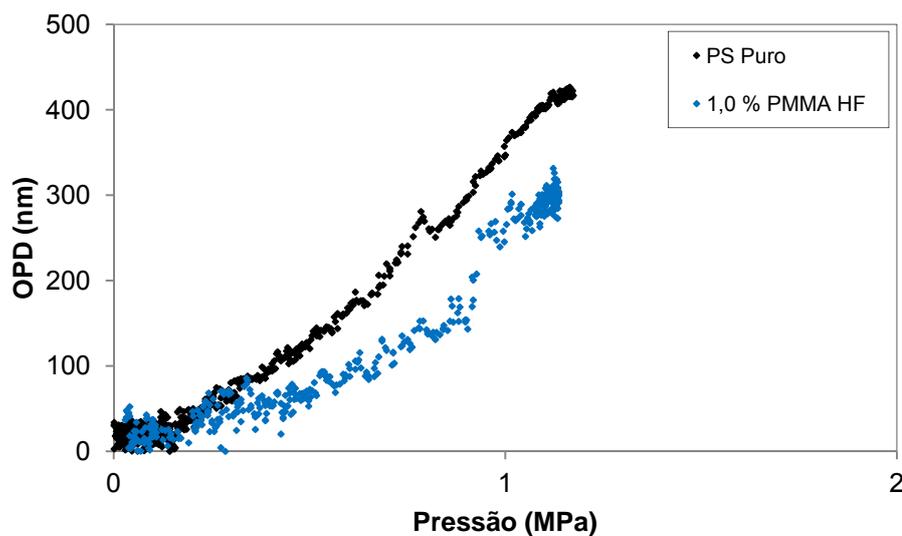


Figura 4.16 OPD de fluxo calculado para o PS 2560 e em mistura com 1 % em peso PMMA HF a temperatura de 250 °C e 90 rpm.

A Figura 4.17 apresenta os resultados de intensidade de luz transmitida em função da pressão para as misturas poliméricas de PS N1841 / PMMA LF a temperatura de 250 °C e rotação de 90 rpm. Da mesma forma que no ensaio mostrado anteriormente, observa-se que a faixa de concentração trabalhada também permitiu a estimativa da birrefringência durante o processo de extrusão. O poliestireno trabalhado possui viscosidade mais baixa e, portanto, orienta menos. À medida que se aumenta a concentração de PMMA LF no fluxo polimérico, aumenta-se o número de partículas que espalham luz e, assim, de interfaces que intensifica o espalhamento de luz gerando alta turbidez. Porém, nesse ensaio, a redução do sinal foi maior para todas as concentrações estudadas em comparação aos ensaios do sistema PS 2560 / PMMA HF. Os comentários que serão feitos a seguir apontam uma possível

explicação para este fato. Uma forma de comprovação do que será exposto seria a realização de microscopia eletrônica, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

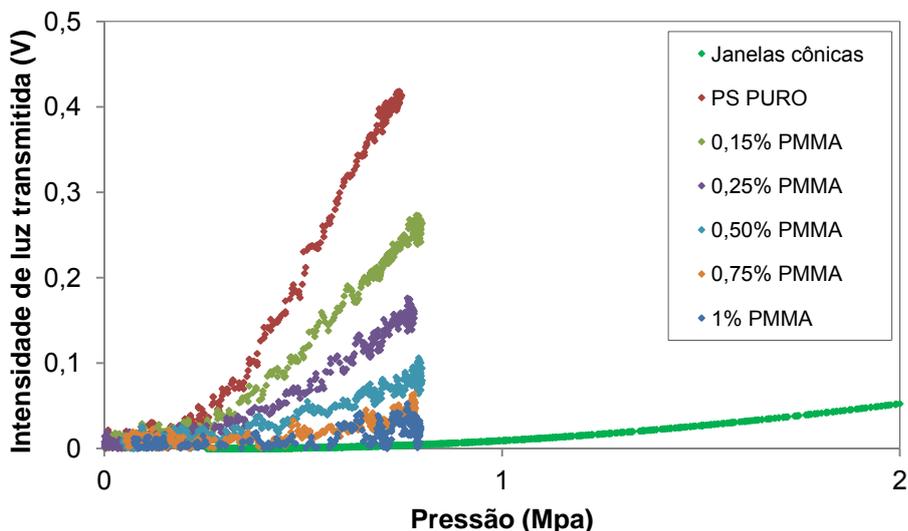


Figura 4.17 Intensidade de luz transmitida em função da pressão para o processamento com corte de alimentação para as misturas PS N1841 / PMMA LF sem válvula on/off a temperatura de 250°C e 90 rpm.

Embora os estudos microreológicos tenham sido baseados em sistemas Newtonianos, não levando em consideração os efeitos elásticos e pseudoplásticos intrínsecos aos materiais polímeros, os trabalhos encontrados na literatura fazem uso desse conhecimento com as devidas restrições [29,31,32,42]. Acredita-se que no sistema PS N1841 / PMMA HF o processo de quebra de partícula da segunda fase seja dificultado, uma vez que a razão de viscosidades é maior que 4 dentro da faixa do processo de extrusão. No sistema PS N2560 / PMMA HF, a razão de viscosidades dentro das taxas de cisalhamento do processo de extrusão para a temperatura de 250 °C se encontra na faixa mais propícia para quebra $0,1 < p < 1,0$. Assim, o tamanho de partícula deste último sistema deve ser menor quando comparado com as misturas de maior razão de viscosidades. Rosen e Conaghan [49] mostraram

que a transparência em sistemas multifásicos pode ser obtida pelo controle da turbidez específica, razão entre turbidez e fração volumétrica de partículas. Esta é função da variação do tamanho de partícula e do contraste entre as fases (diferença de índice de refração). O comprimento de onda da luz trabalhado era da ordem de 589,3 nm, caindo nas proximidades do valor médio do espectro do visível. De acordo com seus resultados, a curva que relaciona a turbidez específica e o tamanho de partículas mostra que, para se minimizar a turbidez específica o tamanho de partículas deve ser maior ou bem menor em comparação ao comprimento de onda usado, sendo mais efetivo nesse último apontamento. No caso desse trabalho, acredita-se que o tamanho de partículas para as misturas PS N1841 / PMMA LF está dentro da faixa do visível interagindo mais com o comprimento de onda médio de luz usado 546 nm, enquanto o outro sistema estaria com o tamanho de partícula um pouco mais abaixo do valor de comprimento de onda mencionado, talvez explicando seus valores de intensidade de luz transmitida mais elevados. Os valores de OPD não foram calculados para os ensaios mostrados na Figura 4.17 devido à necessidade de se ter os dados de voltagens de pico para cada mistura trabalhada.

5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi realizado o monitoramento em tempo real do fluxo de poliestireno puro e em misturas com polimetilmetacrilato durante o processo de extrusão. Para tal, utilizou-se um dispositivo recentemente desenvolvido em nosso grupo denominado Reo-polarímetro. Uma das limitações desse equipamento era o de trabalhar a pressões relativamente baixas, em função de vazamento de polímero e quebra das janelas cilíndricas de vidro por onde o feixe de luz passava até atingir o fluxo polimérico. Além disso, não se conhecia o comportamento óptico das janelas a altas pressões. Uma válvula foi acoplada à frente da matriz tipo fenda, impedindo o fluxo durante a extrusão pelo seu fechamento. Dessa forma, poder-se-ia estimar a comportamento óptico das janelas de vidro transparentes. Os problemas foram resolvidos com a substituição das janelas existentes por outras com geometria cônica. Ambas as geometrias foram testadas a altas pressões, revelando como resposta da intensidade de luz transmitida lida pelo detector um comportamento senoidal quadrático.

O experimento em estado estacionário realizado para misturas de PS / PMMAe com ciclagem da válvula mostrou que misturas concentradas apresentaram alta turbidez impedindo a estimativa da birrefringência. Isso foi explicado devido o aumento do número de partículas que espalham luz com o aumento da concentração da segunda fase na matriz, o que gera um maior número de interfaces e, portanto, de regiões com diferentes índices de refração. Com a diluição do sistema em poliestireno puro o número de partículas que espalham luz diminuiu e assim a contribuição da birrefringência, representada pelo aumento da intensidade de luz transmitida, começou a sobrepor o efeito de turbidez.

A metodologia de parada de alimentação foi utilizada em substituição ao estado estacionário. Os resultados comparativos de intensidade de luz transmitida em função da pressão mostraram uma boa correlação entre os dois métodos. Os ensaios com poliestireno puro realizados com parada da alimentação mostraram que foi possível alcançar altos níveis de orientação na

região interna da matriz em função das altas taxas de cisalhamento alcançadas, evidenciado pela leitura da intensidade de luz transmitida por parte do detector. As intensidades lidas foram transformadas em OPD, função da defasagem adquirida pelos raios ordinário e extraordinário ao emergirem do meio birrefringente (fluxo polimérico), de forma a quantificar o nível de orientação, mostrando que este ultrapassou a metade da primeira ordem.

O aumento da concentração da segunda fase PMMA na matriz de PS afeta o comportamento óptico da blenda incluindo-se:

i) Aumento da turbidez do sistema devido ao aumento do número de partículas espalhadoras de luz;

ii) Redução na capacidade de orientação das cadeias de PS matriz. Uma possível razão seria o efeito lubrificante do monômero de metil-metacrilato proveniente da degradação de despolimerização do PMMA, reduzindo a viscosidade da matriz.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar a metodologia de parada da alimentação fazendo-se estudos com variação de temperatura tanto para o PS no estado puro como suas misturas com PMMA, observando a influência da temperatura e da concentração, comparando as possíveis interações de cada.

Fazer uso de polímeros com polarizabilidade elevada e sinal de birrefringência positiva como policarbonato, por exemplo, para estudar seu comportamento de orientação sob fluxo, atentando para o sinal das janelas.

Levantar as curvas reológicas dos polímeros estudados diretamente do processo de extrusão, fazendo-se uso das equações reológicas de estado disponíveis na literatura para matrizes com geometria retangular. Comparar com o sistema capilar. Verificar a possibilidade de se automatizar este processo.

Desenvolver metodologia para detecção da birrefringência de forma. Utilizar sistemas com diferença de índice de refração considerável. Fazer uso de matriz polimérica com baixa polarizabilidade, além de controlar as razões de viscosidade.

Desenvolver a metodologia para medir a birrefringência de fluxo com o aumento de vazão do polímero, sendo o aumento da pressão controlado por computador. Comparar estes resultados com o método de parada de alimentação e quantificar a histerese. Analisar polímeros puros e suas misturas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PAUL, D. R., NEWMAN, S. **Polymer Blends**. v. 01, Academic Press, London, 1978.
2. Introduction to optical birefringence, <http://www.microscopyu.com> acesso em 7 de julho de 2010.
3. HECHT, E. **Óptica**, 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.
4. The Michel-Lévy Interference Color Chart – Microscopy’s Magical Color Key <http://www.modernmicroscopy.com> acesso em 27 de outubro de 2009.
5. BORN, M.; WOLF, E. Principles of Optics. 7th (expanded) ed., 1999 (reprinted with corrections 2002), Cambridge, University Press, p 837, 838, 839, 840.
6. FOLKES, M.J. Processing, Structures and Properties of Block Copolymers, 2nd ed., London, Elsevier Applied Science Publishers, 1985.
7. MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymer**, Elsevier Science Publishers, Ed.; London, 1986.
8. NOORDERMEERA, J. W. M. Doctorial Thesis. **Flow birefringence study of polymer conformation**, Delft Press, Netherlands, 1974.
9. GORTEMAKER, F. H. **Doctorial thesis. A flow birefringence study of stresses in sheared polymer melts**, Delft University Press, Netherlands, 1976.

10. WALES, J. L. S. Doctorial Thesis. **The Applications of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts**. Delft University Press, Netherlands, 1976.
11. VAN AKEN, J. A. Doctorial thesis. **Birefringence and stress in polymer melts under shear and extension**, Delft University Press, Netherlands, 1981.
12. FULLER, G. G., LEAL, G. Flow birefringence of concentrated polymer solutions in two dimensional flow, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, v.19, p.557-587, 1981.
13. FRATTINI, P. L., FULLER, G. G. Phase modulated flow birefringence: a promising rheo-optical method. **Journal of Rheology**. v.28, p.61-70, 1984.
14. ZEBROWSKI, B. E., FULLER, G. G. Rheo-optical studies of concentrated polystyrene solutions subject to transient simple shear flow. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, v.23, p.575-589, 1985.
15. TAKAHASHI, T. Development of a double-beam rheo-optical analyzer for full measurement of optical anisotropy in complex fluid flow. **Rheologica Acta**, v.41, p.448-455, 2002.
16. BARONE, J., WANG, Y. Flow Birefringence Study of Shark Skin and Relaxation, **Rheologica Acta**, v. 38, p. 404-414, 1999.
17. CHAI, C. K., CREISSEL, J., RANDRIANANTROANDO, H. Flow-induced birefringence of linear and long chain-branched metallocene polyethylene melts subject to steady start-up flow, **Polymer**, v.40, p.4431-4436, 1999.
18. MARTYN, M. T. NAKASON, C., COATES, P. D. Flow visualisation of polymer melts in abrupt contraction extrusion dies: quantification of melt

- recirculation and flow patterns, **Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics**, v.91, p.109-122, 2000.
19. KRIEGL, H. J. **Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence**. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
 20. SOARES, K., PINHEIRO, L. A., CANEVAROLO, S. V. **Reofotometria In-line Durante a Extrusão de Polímeros**. Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.
 21. SOARES, K. **Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão**. 2010. 121f. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
 22. YUNG, J. H. et al. High birefringence of poly(trimethylene terephthalate) spherulite, **Polymer**, v.47, p.1715-1721, 2006.
 23. WARD, I.M. **Structure and Properties of Oriented Polymers**. 2nd ed, Cambridge: University Press, 1997.
 24. The theory of birefringence - www.campoly.com acesso em 05 de setembro de 2009.
 25. FOLKES, M. J., KELLER, A. The birefringence and mechanical properties of a “single crystal” from a three-block copolymer. **Polymer**, v.12, p.222-226, 1972.
 26. HAN, C. D, **Rheology in polymer processing**, Academic Press, New York, 1976.

27. KRIEGL, H. J., VAN AKEN, J. A. New apparatus for the simultaneous measurement of stress and flow birefringence biaxial extension of polymer melts. **Rheologica Acta**, v.19, p. 744 – 752, 1980.
28. UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: thermodynamics and rheology**. New York: Hanser Publishers, 1989.
29. MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecule Symposium**, v.149, p.171-184, 2000.
30. TAYLOR, G. I. The formation of emulsions in definable fields flow, **Proceedings of the Royal Society A**, v.146, p.501-523, 1934.
31. TUCKER, C. L.; MOLDENAERS, P. Microstructural evolution in polymer blend, **Annual Review of Fluid Mechanics**. v. 34, pg. 177-210, 2002.
32. LEE, J. K., HAN, C. D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder, **Polymer**, v.41, p.1799-1815, 2000.
33. GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. **Reprinted from Chemical Engineering Communications**, v.14, p.225-227, 1982.
34. HARRATS, C., THOMAS, S., GROENINCKX, G. Micro- and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces. c.7, p.239, 2005.
35. JANSSEN, J. M. H.; MEIJER, H. E. H. Dynamics of liquid-liquid mixing: a 2-zone model, **Polymer Engineering and Science**. v. 35, n. 22, p. 1766-1780, 1995.

36. LIGHT SCATTERING - <http://www.ias.ac.in> – acesso em 13 de novembro de 2010
37. SONDERGAARD, K., LYGAAE-JORGENSEN, J. **Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems**: Characterization by Rheo-Optical Techniques. Pennsylvania, Technomic Publishing Company, 1995.
38. POTENTE, H. et al. Experimental Investigation of the Morphology Development of Polyblends in Corotating Twin-Screw Extruders, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p.708-721,2000.
39. LIN, B. SUNDARARAJ, U. Morphology Development of Polymer Blends in Extruder: The Effects of Compatibilization and Rotation Rate, **Macromolelular Chemistry and Physics**, v.210, p.852–863, 2009.
40. COATES, P. D. et al. In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. **Polymer**, v.44, p.5937-5949, 2003.
41. COVAS, et al. On-line rotational rheometry for extrusion and compounding operations. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.148, p.88-96, 2008.
42. MIGLER, K. B., HOBBIE, E. K., QIAO, F. In-line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow. **Polymer Engineering and Science**, n.11, v.39, p.2282-2291, 1999.
43. YANG, H. et al. Rheo-optical investigation of immiscible polymer blends. **Polymer**, n.23, v.39, p.5732-5737, 1998.
44. BOERSMA, A., TURNHOUT, J. v. Dielectric on-line spectroscopy during extrusion of polymer blends, **Polymer**, v.40, p.5023-5033, 1999.

45. CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2ed, São Paulo: Artliber Editora, 2006.
46. BRETAS, R. E. S., D'ÁVILA, M. A. D, **Reologia de polímeros fundidos**. EdUFScar, São Carlos, 2005.
47. LORKOWSKI, H. J., PFEIFFER, K., BIEBRICHER, M., FRANKE, H. Optical polymers with special birefringent properties, **Polymers for advanced technologies**, v. 7, p. 501-506, 1996.
48. BERTOLINO, M. K.; CANEVAROLO, S. V. Preparation of extruded melt-mixed polypropylene/ montmorillonite nanocomposites with in line monitoring, **Polymer Engineering and Science**. DOI 10.1002/pen.21542, 2009.
49. CONAGHAN, B. F., ROSAN, S. L. The optical properties of two-phase polymer systems: simple scattering in monodisperse, non-absorbing systems, **Polymer Engineering and Science**, v.12, p.134-138, 1972.

Apêndice A

Tabela B.1: Valores dos índices de consistência e dos índices da lei das potências calculados a partir dos dados de reometria capilar.

Polímeros	Temperatura (°C)	Índice da lei das potências - n	Índice de consistência - K
Innova PS N1841	240	0,54	330,5
	260	0,53	274,9
	280	0,63	81,0
Innova PS N2560	240	0,35	2398,1
	260	0,42	948,3
	280	0,53	297,8
Unigel PMMA HF	240	0,63	365,6
	260	0,68	113,2
	280	0,70	43,3
Unigel PMMA LF	240	0,33	8655,1
	260	0,45	1334,5
	280	0,6	267,6