

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

ESTUDO TERMODINÂMICO, MICRORREOLÓGICO E DE PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE BLENDS POLIMÉRICAS TERNÁRIAS COM MATRIZ DE
PCL

Gustavo Trindade Valio

São Carlos-SP
2020

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

ESTUDO TERMODINÂMICO, MICRORREOLÓGICO E DE PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE BLENDS POLIMÉRICAS TERNÁRIAS COM MATRIZ DE
PCL

Gustavo Trindade Valio

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

São Carlos-SP
2020

DEDICATÓRIA

Agradeço imensamente a todos aqueles que de alguma forma auxiliaram na concretização deste projeto.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2015).
Bacharel em Engenharia de Materiais nas ênfases Polímeros, Metais e Cerâmicas pela UFSCar (2013).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Gustavo Trindade Valio, realizada em 31/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Danilo Justino Carastan (UFABC)

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto (USP)

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

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

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Paulo e Joana por serem meu porto seguro e sempre se dedicarem ao máximo para que eu alcance meus sonhos.

Às minhas irmãs Camila e Carla por toda a força e ensinamentos.

À minha família, pela dedicação, apoio e incentivo em todas as etapas da minha vida.

A minha futura esposa Estela pelo acolhimento, compreensão, respeito e momentos maravilhosos que partilhamos e iremos partilhar.

Aos professores José Augusto Agnelli e Daisy A. N. Rebelatto, pelo incentivo desde o início do projeto.

Ao professor Carlos Henrique Scuracchio, pela ótima recepção, enorme contribuição e excelente orientação.

Ao Marcelo Cesar Cavarallo pela imprescindível ajuda para a conclusão deste projeto!

Aos membros da banca, professores Sandra, Danilo, Marcelo e Juliano por aceitarem participar neste período difícil que estamos vivendo.

A todos os professores que me capacitaram muito mais que tecnicamente.

Aos meus amigos, em especial ao Fá, Stall e Purê pelo companheirismo, paciência e suporte durante estes felizes anos que passamos e passaremos juntos.

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

RESUMO

Existe uma demanda por materiais de alta qualidade que atendam necessidades específicas como conforto, baixo custo e moldagem diretamente na pele para a confecção de órteses. Este trabalho visou desenvolver e avaliar algumas propriedades mecânicas e a microrreologia de uma possível blenda para esse fim. Foram elaboradas blendas ternárias com matriz de Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e fases dispersas Poli(vinil butiral) (PVB) e copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA). Sendo assim, o PCL é utilizado por todos os produtos comerciais encontrados por possuir baixa temperatura de fusão (60°C). A utilização do PVB foi proposta na tentativa de gerar memória de forma na blenda, propriedade importante durante a confecção e moldagem. Já o EVA foi utilizado na tentativa de elevar a temperatura de utilização do material. Foram estudadas a termodinâmica da mistura, a morfologia, microrreologia e algumas propriedades mecânicas das blendas binárias e ternárias. Os resultados mostraram que existe um certo grau de afinidade entre o PCL e o PVB e entre o PVB e o EVA. As blendas ternárias apresentaram morfologia do tipo *core-shell* com o EVA provavelmente sendo a fase *core* e o PVB o *shell*. O PVB apresentou uma formação de morfologia fibrilar co-contínua no PCL. Houve concordância com a equação de Palierne apenas para a blenda PCL/EVA. Por possuírem uma provável formação de co-continuidade (PCL/PVB), degradação durante o processamento (EVA/PVB) e estrutura *core-shell* estas amostras desviaram significativamente do previsto por Palierne. As propriedades mecânicas em tração da blenda ternária, com altas frações de fases dispersas - 50%, não sofreram alterações expressivas e as propriedades em impacto uma melhora significativa em relação ao PCL. Sendo assim, a blenda ternária proposta possui bons indícios para ser utilizada na confecção de órteses devido as suas propriedades mecânicas e redução de custos significativos com a alta utilização das fases dispersas propostas.

Palavras-chave: Blenda ternária; termodinâmica de misturas; microrreologia; morfologia; propriedades mecânicas;

ABSTRACT

STUDY OF THERMODYNAMIC, MICRORHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TERNARY POLYMERIC BLENDS WITH PCL MATRIX

There is a demand for high quality materials that meet specific needs such as comfort, low cost and direct skin molding for making orthoses. This work aimed develop and identify some mechanical properties and the microrheology of a possible blend for this purpose. Ternary blends with Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) matrix and Poly (butyral vinyl) (PVB) and Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) copolymer (EVA) as dispersed phases were elaborated. Therefore, PCL is used by all commercial products because it has a low melting temperature (60 ° C). The use of PVB was proposed in an attempt to generate a shape memory blend, an important property during the making and molding. EVA was used in an attempt to raise the material temperature use. The thermodynamics of mixing, morphology, microrheology and some mechanical properties of the binary and ternary blends were studied. The results showed that there is a certain degree of affinity between PCL and PVB and between PVB and EVA. The ternary blends showed core-shell morphology with EVA probably being the core phase and PVB the shell. PVB showed a formation of co-continuous fibrillar morphology in the PCL. There was agreement with the Palierne equation only for PCL/EVA blend. Because they have a probable co-continuity formation (PCL/PVB), processing degradation (EVA/PVB) and core-shell structure, these samples deviated significantly from what was predicted by Palierne. The tensile properties of the ternary blend, with high fractions of dispersed phases - 50%, did not undergo significant changes and the impact properties significantly improved related to the PCL. Thus, the proposed ternary blend has good evidence to be used in the manufacture of orthoses due to its mechanical properties and significant cost reduction with the high fraction of the proposed dispersed phases.

Keywords: Ternary blend; thermodynamics of mixing; microrheology; morphology; mechanical properties;

PUBLICAÇÕES

G. T. Valio; C. H. Scurrachio. Compósito polimérico com matriz polimérica composta por uma blenda de matriz PBT e processo de obtenção. Depositantes: Fundação Universidade Federal de São Carlos e Manish. BR 10 2021 007380 2. Data do depósito: 16 de abril de 2021

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Materiais utilizados na confecção de órteses	4
2 REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	9
2.2 Poli(vinil butiral) (PVB).....	12
2.3 Copolímero Etileno Acetato de Vinila (EVA).....	13
2.4 Blenda PCL/PVB	14
2.5 Blenda PCL/EVA	16
2.6 Blenda PVB/EVA.....	16
2.7 Termodinâmica de soluções.....	17
2.8 Morfologia de blendas poliméricas binárias e ternárias.....	21
2.8.1 Microreologia de Blendas Poliméricas.....	26
2.9 Tensão interfacial e seu papel no estudo de blendas poliméricas.	30
2.9.1 Comportamento reológico de emulsões e misturas imiscíveis de polímeros	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.7 Materiais	37
3.8 Blendas utilizadas.....	37
3.9 Métodos.....	38
3.9.1 Moldagem por Injeção	40
3.9.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	41
3.9.3 Reometria oscilatória.....	41

3.9.4	Reometria capilar	42
3.9.5	Extração seletiva e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.9.6	Ensaio de Tração	44
3.9.7	Ensaio de impacto Charpy com entalhe	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Estudo teórico de solubilidade	45
4.2	Reometria capilar	54
4.3	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	58
4.4	Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
4.4.1	MEV das amostras injetadas e fraturadas criogenicamente	67
4.4.2	MEV das amostras após ensaio de reometria oscilatória e fraturadas criogenicamente	84
4.5	Reometria oscilatória utilizando placas paralelas	94
4.6	Propriedades Mecânicas em Tração	109
4.7	Ensaio de Impacto	115
5	CONCLUSÕES	121
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	123
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 – Resumo dos resultados de caracterização química das amostras de materiais importados utilizados na confecção de órteses.....	7
Tabela 2.1 – Energia coesiva e volume molar dos grupos moleculares [80-82].	20
Tabela 2.2 – Morfologia de acordo com a molhabilidade característica dos polímeros da blenda ternária [95,90].	25
Tabela 2.3 – Avaliação dos principais métodos de determinação da tensão interfacial entre polímeros [118].	32
Tabela 3.1 – Propriedades dos polímeros comerciais utilizados neste trabalho.	37
Tabela 3.2 – Composição das formulações utilizadas.	38
Tabela 4.1 – Cálculo do parâmetro de solubilidade dos mero do PVB e do PCL.	46
Tabela 4.2 – Cálculo dos parâmetros de interação de Flory-Huggins da mistura de cada mero do PVB (soluto) com o do PCL (solvente).	47
Tabela 4.3 – Formulações e valores de B para a faixa de formulação do PVB da indústria de vidro laminado.	49
Tabela 4.4 – Formulações e valores de B para a faixa de EVA comercial.	51
Tabela 4.5 – Valores de χ para as combinações possíveis dos meros do PVB e do EVA.	52
Tabela 4.6 – Formulações e valores de B para a mistura do EVA com 19% de acetato de vinila com a faixa de formulação do PVB da indústria de vidro laminado.....	53
Tabela 4.7 – Densidade do fundido à 140°C dos polímeros puros.....	58
Tabela 4.8 – Resultados da temperatura de transição vítrea (T_g) das formulações propostas.	58
Tabela 4.9 – Parâmetros do processamento de mistura.	81
Tabela 4.10 – Possíveis morfologias das formulações de blendas ternárias com A: PCL (preto), B: PVB (cinza escuro) e C: EVA (cinza claro).....	84

Tabela 4.11 – Resultados de viscosidade à frequência angular de $0,01\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e cálculos de viscosidade pelo regra logarítmica da adição.....	98
Tabela 4.12 – Resumo dos resultados do ensaio de tração das formulações propostas.	110
Tabela 4.13 – Resumo dos resultados de impacto das formulações propostas.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Confeção de uma órtese com termoplástico de baixa temperatura de fusão. A) o padrão é dimensionado e cortado em papel ou tecido. B) o padrão é colocado sobre a região a ser imobilizada para verificar se as dimensões estão corretas para poder cortar um modelo da placa de termoplástico. C) a órtese cortada da placa é amolecida pelo calor e moldada ao paciente. D) após a moldagem e resfriamento, a órtese é fixada com a utilização de velcro [3].	2
Figura 2.1 – Esquema da polimerização por abertura do anel do ϵ -caprolactona [19].	11
Figura 2.2 – Reações de transformação de polímeros à base de éster de vinil a partir do etileno [19].	12
Figura 2.3 – Ilustração de dois tipos de moléculas em estruturas de quasirede. a) dois tipos de moléculas pequenas (\times e \circ); (b) um polímero ($-\circ-$) dissolvido em um solvente (\times); (c) uma mistura de dois tipos de moléculas de polímero ($-\times-$ e $-\circ-$). Observe que os meros das cadeias poliméricas são forçados a permanecer em justaposição com seus vizinhos [71].	18
Figura 2.4 – Esquema de tipos de morfologias encontrados em misturas poliméricas binárias [89].	23
Figura 2.5 – Esquema de molhabilidade reportadas. a) Molhabilidade parcial, b) molhabilidade total e c) combinação de molhabilidade total e parcial [90].	23
Figura 2.6 – Representação esquemática das etapas de quebra de gota que ocorre durante o processamento de uma blenda binária [110].	28
Figura 2.7 – Evolução morfológica de uma gota sob fluxo de cisalhamento [112]. Cisalhamento aplicado aumenta de 1 para 5.	28
Figura 2.8 – Alguns mecanismos de quebra de gota (cisalhamento simples) [115].	30
Figura 2.9 – Espectro de relaxação ponderado para blenda PP/HDPE adaptado da referência [131].	36
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas previstas no projeto.	39

Figura 4.1 – Estrutura molecular do PVB e do PCL.....	45
Figura 4.2 – Gráfico dos parâmetros de interação para diferentes frações dos meros do PVB quando misturado com o PCL.	48
Figura 4.3 – Gráfico dos parâmetros de interação para diferentes frações dos meros do EVA quando misturado com PCL.	50
Figura 4.4 – Gráfico dos parâmetros de interação para diferentes frações dos meros do PVB quando misturado a um EVA com 19% em massa de acetato de vinila.	52
Figura 4.5 – Resultados dos ensaios de reometria capilar do a)PCL, b)PVB e c)EVA.....	56
Figura 4.6 – Resultado do estudo de razão de viscosidade entre a) PCL/PVB e entre b) PCL/EVA sendo o PCL a matriz.	57
Figura 4.7 – Resultados sobrepostos dos ensaios de reometria capilar do PCL, PVB e EVA à 140°C.....	57
Figura 4.8 – Resultados de $\tan\delta$ obtidas por ensaios de DMA para as formulações propostas. a)formulações PCL/PVB; b)formulações PCL/EVA; c)formulações PCL/PVB/EVA.....	59
Figura 4.9 – Resultados de E' e E'' obtidos por ensaios de DMA para as formulações propostas. a)formulações PCL/PVB; b)formulações PCL/EVA; c)formulações PCL/PVB/EVA.....	60
Figura 4.10 – Esquema de tensões induzidas termicamente em misturas com fase borrachosa. Azul escuro: fase borrachosa; verde: termoplástico semicristalino; vermelho: zona de compressão; azul claro: zona de tração; setas amarelas: direção e região que aplica tensão induzida termicamente.	63
Figura 4.11 – Curvas de DSC no (a) aquecimento e (b) resfriamento mostrando o comportamento de fusão e cristalização do EVA (E100P0) puro, PCL (E0P100) puro e as diferentes misturas de EVA/PCL (ExP(100-x)) [59]. .	65
Figura 4.12 – Comparativo dos resultados dos ensaio de DMA entre as formulações PCL/EVA com 25% de EVA, PCL/PVB/EVA com 25% de PVB e 25% de EVA e PCL/PVB com 25% de PVB.	66
Figura 4.13 – Micrografias de MEV da fórmula 1 - 75%PCL/25%PVB. .	69
Figura 4.14 – Micrografias de MEV da fórmula 5 - 67%PCL/33%PVB. .	70

Figura 4.15 – Micrografias de MEV da fórmula 9 - 50%PCL/50%PVB. .	71
Figura 4.16 – Micrografias de MEV da fórmula 3 - 75%PCL/25%EVA. .	73
Figura 4.17 – Micrografias de MEV da fórmula 4 - 67%PCL/33%EVA. .	74
Figura 4.18 – Micrografias de MEV da fórmula 8 - 50%PCL/50%EVA. .	75
Figura 4.19 – Micrografias de MEV da fórmula 2 - 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de <i>shell</i> em morfologias <i>core-shell</i>	76
Figura 4.20 – Micrografias de MEV da fórmula 6 - 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA. Setas verdes apontam regiões de possível coalescência e amarelas a aparência de <i>shell</i> em morfologias <i>core-shell</i>	77
Figura 4.21 – Micrografias de MEV da fórmula 7 - 50%PCL/25%PVB/25%EVA.	78
Figura 4.22 – Detalhes das micrografias de MEV da blenda 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de <i>shell</i> em morfologias <i>core-shell</i>	82
Figura 4.23 – Detalhes das micrografias de MEV da blenda 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de <i>shell</i> em morfologias <i>core-shell</i>	83
Figura 4.24 – Detalhes das micrografias de MEV da blenda 50%PCL/25%PVB/25%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de <i>shell</i> em morfologias <i>core-shell</i>	83
Figura 4.25 – Micrografias de MEV da fórmula 1 - 75%PCL/25%PVB após reometria oscilatória.	86
Figura 4.26 – Micrografias de MEV da fórmula 3 - 75%PCL/25%EVA após reometria oscilatória. A imagem com regiões em vermelho representa as esferas/poros utilizadas para o cálculo dos raios da fase dispersa.	87
Figura 4.27 – Micrografias de MEV da fórmula 10 - 75%EVA/25%PVB após reometria oscilatória. A imagem com regiões em vermelho representa os poros utilizados para o cálculo dos raios da fase dispersa.	88
Figura 4.28 – Micrografias de MEV da fórmula 2 - 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA após reometria oscilatória.	89

Figura 4.29 – Micrografias de MEV da fórmula 6 - 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA após reometria oscilatória.....	90
Figura 4.30 – Micrografias de MEV da fórmula 7 - 50%PCL/25%PVB/25%EVA após reometria oscilatória.....	91
Figura 4.31 – Micrografias de MEV das fórmulas 1, 3 e 10 após reometria oscilatória sem extração seletiva. As setas apontam para regiões em que a identificação tanto dos poros quanto das partículas são diferentes entre as amostras após a fratura criogênica.	94
Figura 4.32 – Módulo de armazenamento vs. Oscilação de tensão obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas à 140°C.	95
Figura 4.33 – Viscosidade complexa vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das matérias primas e blendas 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 75%PCL/25%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA e 25%PVB/75%EVA à 140°C.....	96
Figura 4.34 – Resultados de viscosidade à frequência angular de 0,1rad.s ⁻¹ e cálculos de viscosidade pelo regra logarítmica da adição para as formulações 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 75%PCL/25%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA e 25%PVB/75%EVA.....	99
Figura 4.35 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para os polímeros puros à 140°C.....	100
Figura 4.36 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para os respectivos polímeros puros e fórmulas a)75%PCL/25%PVB, b)75%PCL/25%EVA e c)75%EVA/25%PVB à 140°C.	102
Figura 4.37 – Módulos complexo (G*) vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/25%EVA e 75%EVA/25%PVB à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.	104

Figura 4.38 – Módulos de armazenamento (G') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/25%EVA e 75%EVA/25%PVB à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.	104
Figura 4.39 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para as blendas 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA, PCL, PVB e EVA à 140°C.	106
Figura 4.40 – Amortecimento mecânico ($\tan\delta$) vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para as blendas 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA, à 140°C.....	106
Figura 4.41 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. fração de fase dispersa obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para as fórmulas 1, 2, 3, 6, 7 e PCL à 140°C e 0,1rad.s ⁻¹	107
Figura 4.42 – Módulos complexo (G^*) vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas ternárias à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.	108
Figura 4.43 – Módulos de armazenamento (G') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas ternárias à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.	108
Figura 4.44 – Curvas médias de tensão vs. deformação em tração a) das matérias primas e b) das formulações. F1:75%PCL/25%PVB, F2: 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, F3: 75%PCL/25%EVA, F4: 67%PCL/33%EVA, F5: 67%PCL/33%PVB, F6: 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, F7: 50%PCL/25%PVB/25%EVA, F8: 50%PCL/50%EVA e F9: 50%PCL/50%PVB.	109
Figura 4.45 – Variação do Módulo de Young em função da quantidade de fase dispersa no PCL.	111
Figura 4.46 – Variação das propriedade em tração de tensão de escoamento.....	114

Figura 4.47 – Variação das propriedades em impacto Charpy das formulações ensaiadas.	116
Figura 4.48 – Imagens representativas das fraturas após ensaio de impacto Charpy das formulações ensaiadas.....	116

1 INTRODUÇÃO

A ocorrência de traumas ortopédicos e lesões neurológicas que levam a problemas motores e reumatismo são relativamente altos no Brasil, chegando a quase 3 milhões de imobilizações por ano somente no SUS [1]. Os tratamentos para estas enfermidades devem ser realizados utilizando materiais adequados e aplicados/confeccionados por profissionais qualificados. Dentre as possibilidades de tratamento para estas adversidades evidencia-se a aplicação clínica de órteses. Elas são dispositivos aplicados externamente ao corpo do paciente a fim de auxiliar na imobilização parcial ou total ou proteger a área em tratamento.

O termo órtese vem do grego *orthosis*, cujo significado é endireitar. Desta forma, a órtese pode ser indicada para manter o correto alinhamento articular, evitando ou corrigindo uma deformidade, assim como oferecer apoio a músculos e/ou articulações que possuem algum tipo de deficiência ou lesão [2]. Outra função, que não está relacionada ao significado do termo, seria a proteção de ferimentos e queimaduras. Regiões que não podem sofrer impactos ou fricção podem ser protegidas com o mesmo dispositivo.

Uma das categorias de produtos mais promissoras na confecção de órteses são as placas termoplásticas de baixa temperatura (nomenclatura convencional utilizada pelos profissionais da área). Para sua utilização, o profissional da saúde desenha e recorta (a quente ou na temperatura ambiente) a órtese no formato desejado a partir deste tipo de placa. O modelo da órtese é então aquecido a uma temperatura relativamente baixa (60 a 70°C) e moldado diretamente na pele do paciente. Alguns modelos utilizam encaixes, velcros ou fios para a fixação no paciente. A Figura 1.1 apresenta a forma de confecção de órtese utilizando placas de termoplástico de baixa temperatura.

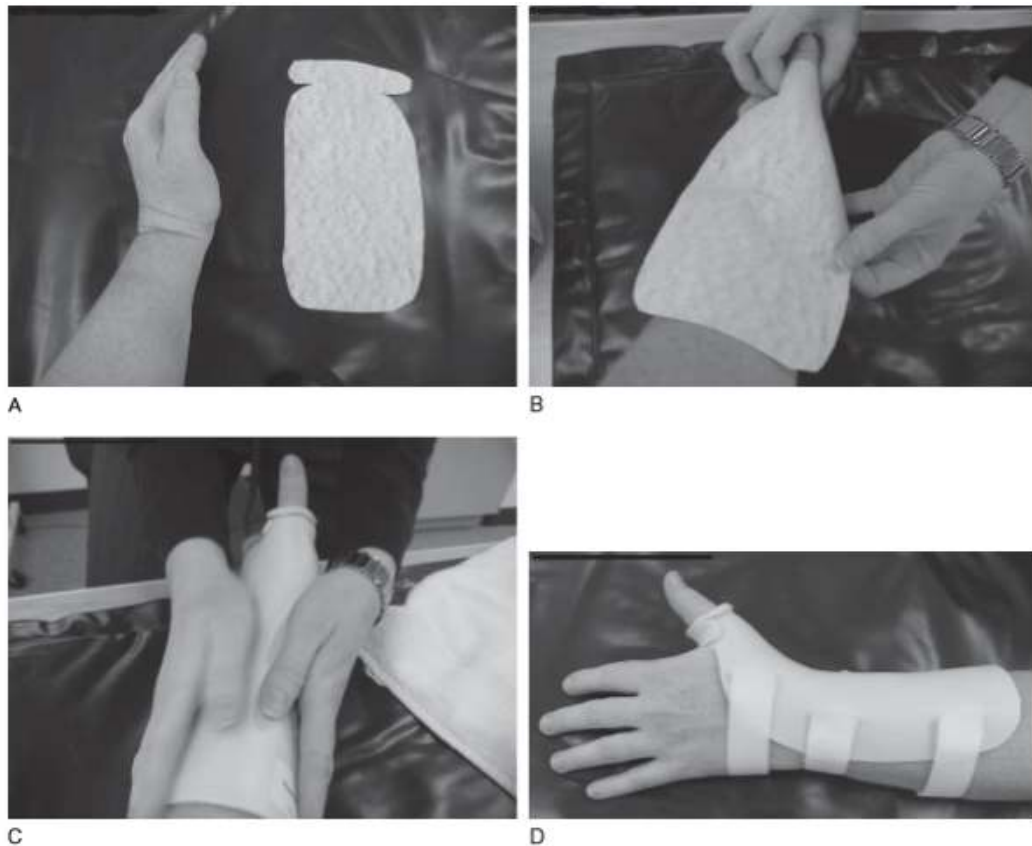


Figura 1.1 – Confeção de uma órtese com termoplástico de baixa temperatura de fusão. A) o padrão é dimensionado e cortado em papel ou tecido. B) o padrão é colocado sobre a região a ser imobilizada para verificar se as dimensões estão corretas para poder cortar um modelo da placa de termoplástico. C) a órtese cortada da placa é amolecida pelo calor e moldada ao paciente. D) após a moldagem e resfriamento, a órtese é fixada com a utilização de velcro [3].

Estas placas, utilizadas com frequência na confecção de órteses para os membros superiores são importadas [4,5,6] e possuem alto custo: em torno de U\$60,00 por placa (aproximadamente 1kg) mais taxas de importação e frete [5]. No Brasil, o preço encontrado para uma placa de 600x450x3,2mm está entre R\$239,00 e R\$369,00 (compra no varejo - 2020) [7]. Desta forma, sua utilização é muito restrita devido ao custo, mas muito abrangente em relação à necessidade de pessoas que podem utilizar tais dispositivos para realizar tratamentos mais eficientes, confortáveis e com possibilidade de redução do período de recuperação.

Este tipo de dispositivo também pode ser utilizado em animais que sofreram o mesmo tipo de trauma. Além destas utilizações, caso o material possua resistência mecânica suficiente, ele pode ser utilizado também como substituto do gesso ortopédico (gesso de Paris) em imobilizações, o qual é utilizado desde 1850 [8].

Um dos problemas do gesso está relacionado ao seu descarte. Por ser considerado um resíduo comum (Grupo D), seu descarte pode ser realizado em aterros convencionais [9], gerando um volume considerável de resíduos que, apesar de não ser tóxico, geram custos com áreas específicas de armazenagem e de transporte. Não foram encontrados dados confiáveis do volume de gesso ortopédico consumido por ano no Brasil. Para se ter uma estimativa, um imobilizador de membro superior pesa em torno de 400g e são produzidos no SUS cerca de 1,8 milhões por ano deste tipo de imobilizador [1] gerando aproximadamente 720 toneladas por ano. Vale ressaltar que as imobilizações de membros inferiores correspondem a 1 milhão por ano no SUS e possuem massa superior de gesso.

Uma das vantagens na utilização de termoplásticos é a redução da geração de resíduos. Realizando sua adequação à economia circular [10] é possível reutilizá-lo no próprio processo de fabricação granulando o produto após utilização ou seus resíduos utilizados para outros fins. Outras vantagens são radiolucidez ao Raio-X, sendo possível realizar o exame sem a necessidade da retirada e descarte do material de imobilização, leveza em relação ao gesso ortopédico, maior conforto para o paciente e impermeabilidade a água.

Pensando nestas necessidades atuais, foram desenvolvidas algumas formulações com baixo custo de produção e propriedades mecânicas e térmicas similares quando comparadas aos materiais termoplásticos atualmente comercializados. Este material ainda não possui produção em escala industrial, mas foram produzidos para os estudos a serem realizados neste trabalho. Tratam-se de blendas ternárias compostas por Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(vinil butiral)/copolímero Etileno Acetato de Vinila (PCL/PVB/EVA). Estas blendas podem ser utilizadas como órteses em que não é necessária uma alta resistência (imobilização de polegar, por exemplo) ou podem ser misturadas com cargas

variadas para a fabricação de compósitos com média e alta resistência mecânica podendo ser utilizados em órteses de média e alta resistência (pacientes com espasticidade, por exemplo).

Por se tratar de uma blenda ternária nova, não existem estudos sobre o seu comportamento. É sabido que as propriedades (mecânica, térmica, reológica) são influenciadas fortemente pela afinidade entre os componentes, morfologia e distribuição das fases dispersas em uma blenda. Desta forma, esta tese realizou um estudo inicial das características termodinâmicas relacionadas à miscibilidade avaliando a concordância das teorias existentes de termodinâmica de misturas com os resultados verificados nas blendas produzidas. Também foram avaliadas a correspondência das teorias microrreológicas das blendas ternárias com os resultados constatados. Para tanto, foram produzidas formulações de blendas binárias e ternárias com matriz de PCL e diferentes frações de PVB, EVA e PVB/EVA. Estas blendas foram avaliadas em relação a sua variação de temperatura de transição vítrea com a finalidade de comparar com as teorias de termodinâmica de misturas. Também foram avaliadas por microscopia e reometria oscilatória com o intuito de identificar as morfologias de cada composição e compará-las com as teorias microrreológicas. Finalmente foram avaliadas as propriedades mecânicas em tração e impacto com o intuito de avaliar como estas propriedades variam com a variação da composição. Desta forma, a afinidade entre os componentes, a morfologia gerada durante o processamento e após equilíbrio térmico e sua relação com as propriedades mecânicas pôde ser compreendida. Com estas informações é possível sugerir uma formulação com propriedades mecânicas adequadas as necessidades de utilização juntamente com um baixo custo de matéria prima.

1.1 Materiais utilizados na confecção de órteses

Existe uma variedade de materiais que podem ser utilizados na confecção das órteses, a depender das características do usuário, do modelo e finalidade do aparelho a ser produzido e também das condições socioeconômicas para o acesso aos materiais. Os principais materiais poliméricos utilizados em órteses são termoplásticos. Dentro desta classe de polímeros existem os de alta e baixa

temperatura de fusão cristalina. Os termoplásticos de alta temperatura de fusão são normalmente utilizados em órteses para membro inferior, pois o material possui alta resistência mecânica. Já os termoplásticos de baixa temperatura de fusão são utilizados normalmente em órteses de membro superior.

Termoplásticos com alta temperatura de fusão são utilizados para criar moldes, aparelhos, talas, órteses e dispositivos de fixação variados. Para a confecção das órteses, este material é utilizado em conjunto com modelos positivos da região a ser imobilizada. Este modelo é necessário, pois esse tipo de termoplástico não pode ser moldado diretamente na pele de um paciente já que sua temperatura de moldagem é alta (entre 135 e 163°C) e resultaria em queimaduras graves durante uma conformação direta no paciente. Junto ao molde positivo, também existe a necessidade de fornos grandes para aquecer as chapas antes da moldagem e bombas à vácuo para moldagem adequada no molde positivo. Além disso, a construção deste molde positivo é um processo particularmente laborioso e demorado, sendo que o tempo estimado para confecção deste tipo de órtese é de mais de 7 dias.

Os termoplásticos de alta temperatura mais utilizados são o Polipropileno (PP) e Polietileno (PE), mas também são utilizados Policarbonato (PC), alguns copolímeros, copoliesters e composições de marcas específicas como Surlyn, Durr-plex e Kydex [3]. Eles são produzidos em chapas extrudadas que, na temperatura de fusão, são moldadas e manipuladas para se adequarem ao formato desejado do molde positivo. Após sua conformação, o material é resfriado, aumentando sua resistência mecânica. Esses materiais também podem ser reaquecidos e remodelados, mas não possuem memória de forma, o que dificulta a remodelagem sendo que esta não pode ser realizada diretamente no paciente dificultando as correções.

Em comparação com outros materiais de imobilização, os termoplásticos de alta temperatura de fusão proporcionam muitas vantagens, como simplicidade de uso pelo paciente e facilidade de limpeza [3]. No entanto, por não poderem ser moldados diretamente no corpo do paciente, existem problemas na adaptação do dispositivo no paciente e ângulos indesejáveis para imobilização ou fixação. As chapas termoplásticas de alta temperatura de fusão

são relativamente baratas, mas o processo de fabricação da órtese é demorado e muito laborioso tornando seu custo elevado.

Normalmente os termoplásticos de alta temperatura de fusão são utilizados, como citado anteriormente, para membros superiores. No entanto, com a disponibilização de novas tecnologias de processamento, como a manufatura aditiva, algumas empresas e instituições produzem órteses para membros superiores confeccionadas com termoplásticos de alta temperatura de fusão por Fused Deposition Modeling (FDM). Essas iniciativas utilizam polímeros variados como Poliamida 6 (PA6), Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) ou Poli ácido lácteo (PLA) todos com temperaturas de fusão acima de 100°C. Os modelos de impressão são gerados à partir do escaneamento 3D do membro e posteriormente impressos ou modelos de prateleira. Muitas vezes são necessárias pequenas correções, mas uma remoldagem adequada diretamente na pele do paciente não é possível podendo gerar desconforto e tratamentos inadequados. A Mediprint, Activarmor e Fixit [11] são exemplos de empresa que comercializam órteses confeccionadas por manufatura aditiva do tipo FDM.

Na classe dos termoplásticos de baixa temperatura de fusão, apenas um número limitado de produtos possui capacidade de conformação e elasticidade em uma temperatura que é suportada pela pele. Esses produtos permitem a moldagem da órtese diretamente no corpo do paciente (Figura 1.1) cujo material é aquecido em torno de 60-70°C. A moldagem direta na pele possui grande vantagem em relação aos termoplásticos de alta temperatura como um melhor alinhamento para fixação e uma personalização para cada paciente, permitindo maior conforto na posição em que a parte do corpo deve ser imobilizada.

Para a identificação dos materiais utilizados como termoplásticos de baixa temperatura de fusão foram realizadas caracterizações de 12 produtos comerciais. Estas caracterizações não fazem parte desta tese. Desta forma, serão apresentados apenas os resultados encontrados que sugerem as formulações destes produtos comerciais. Nesta categoria de produtos existem alguns compósitos termoplásticos e polímeros com certo nível de reticulação (apesar de serem comumente chamados de termoplásticos) todos possuindo como matriz polimérica PCL como mostrado na Tabela 1.1. Os produtos

comerciais utilizam da reticulação e/ou cargas minerais para o aumento da resistência mecânica e térmica do produto final.

Tabela 1.1 – Resumo dos resultados de caracterização química das amostras de materiais importados utilizados na confecção de órteses.

Amostra	Polímero majoritário	Material minoritário	Cargas encontradas	Observação
Orfit Flex NS	PCL	Aditivos	Mica, TiO ₂ e FA ¹	Baixa reticulação
Orfit Eco Black NS Non Perf	PCL	TS ²	Talco	Baixa reticulação
Orfit Eco Black NS MINI	PCL	TS ²	Talco	Baixa reticulação
Orfit Colors NS At. Blue	PCL	-	-	Baixa reticulação
Aquaplast Watercolors	PCL	-	-	Alta reticulação
Ezeform blue sheet	PCL	Polibutadieno	FV ³ e TiO ₂	-
Tailorsplint solid beige	PCL	Polibutadieno	TiO ₂ , Mica e FA ¹	-
Omega Plus	PCL	TS ²	Talco e TiO ₂	-
Contour Blend	PCL	Polibutadieno	TiO ₂ , Mica, Quartzo e FA ¹	-
Easy Fit	PCL	Polibutadieno	TiO ₂ , Quartzo e FV ³	-
Klarity Aqua	PCL	-	-	Alta reticulação
Omega plus Black	PCL	TS ²	Talco e TiO ₂	-

1 FA: Fase Amorfa; 2 TS: Termoplástico semicristalino provavelmente Polietileno; 3 FV: Fibra de vidro

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão brevemente descritos os polímeros utilizados na blenda (PCL, PVB e EVA) como também estudos sobre as blends binárias (PCL/PVB, PCL/EVA e PVB/EVA). Também serão descritas as teorias termodinâmicas e de tensões interfaciais que fundamentaram as análises dos resultados dos ensaios propostos. O objeto central deste trabalho é o estudo das características termodinâmicas e microrreológicas correlacionando-as à existência ou não de uma afinidade entre os componentes da blenda PCL/PVB/EVA e as suas propriedades mecânicas testadas.

2.1 Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

A Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster biodegradável sintético que é produzido a partir de petróleo e possui custo aproximado de U\$10,00/kg. Possui boa resistência à água, óleo, a alguns solventes e ao cloro. O PCL possui características hidrofóbicas e é um polímero semi-cristalino. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) se encontra em torno de -60°C e sua fusão cristalina se encontra na faixa de temperaturas entre 59 e 64°C . Esta faixa de temperaturas de fusão permite uma moldagem fácil em temperaturas relativamente baixas, o que para a confecção de órteses personalizadas é uma propriedade térmica desejada. A massa molar numérica média pode variar de 3.000 a 90.000g/mol sendo esta massa utilizada para classificar os tipos [12]. A cristalinidade do PCL é dependente de sua massa molar sendo que quanto maior essa massa molar menor será a cristalinidade.

Sua fácil solubilidade em solventes adequados como clorofórmio, baixa temperatura de fusão cristalina e excelente compatibilidade com inúmeros polímeros e cargas estimularam uma grande quantidade de estudos relacionados a aplicações na área médica [13]. Este polímero possui ampla área de aplicação e atualmente é utilizado em embalagens, implantes medicinais, sistemas de administração controlada de fármacos e materiais para confecção de órteses. Desta forma, a compreensão da variação da cristalinidade e da variação das propriedades relevantes em relação a morfologia do material são de extrema importância para se controlar as propriedades finais do produto.

O PCL é produzido de duas formas principalmente: polimerização por abertura de anel do ϵ -caprolactona (Figura 2.1), a qual é atualmente utilizada industrialmente, ou polimerização por abertura de anel do 2-metileno-1-3-dioxepane. Cada método de polimerização influencia na massa molar resultante, na distribuição da massa molar, na composição do final da cadeia e na estrutura química dos copolímeros [12]. O PCL é solúvel em clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclo-hexanona e 2-nitropropano à temperatura ambiente. Possui baixa solubilidade em acetona, 2-butanona, acetato de etila, dimetilformamida e acetonitrila e é insolúvel em álcool, éter de petróleo e éter dietílico [13].

Este polímero possui grande potencial comercial, pois se trata de um polímero biodegradável sintético. Ao contrário dos polímeros convencionais (PP e PE), que exigem centenas ou até milhares de anos para se degradar completamente, o PCL biodegrada em um período relativamente curto em subprodutos que são consumidos por microrganismos ou liberados na atmosfera [14]. Por se tratar de um polímero com excelente biocompatibilidade, flexibilidade e facilidade de moldagem a quente, o PCL e seus copolímeros foram estudados em diversas aplicações biomédicas. Com isto surgiram diversas inovações bem-sucedidas [15,16]. A comercialização em grande escala como os polímeros *commodities* ainda não é possível devido a sua síntese ser complexa e cara. No entanto, essas limitações relacionadas ao custo podem ser superadas com a utilização do PCL em blendas e compósitos.

Mesmo o PCL possuindo propriedades mecânicas em tração, flexão e impacto baixas, tem sido utilizado em *scaffolds* para estruturação de implantes ósseos e cartilagens. Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas o PCL já foi utilizado em blendas e também copolimerizado [17]. Outra grande vantagem do PCL é, devido à sua baixa temperatura de fusão cristalina (60°C) e alta resistência térmica, o seu processamento é mais fácil que no caso das *commodities* poliméricas. Conseqüentemente, a incorporação de cargas rígidas é realizada com facilidade utilizando processamentos com o PCL no estado fundido [18].

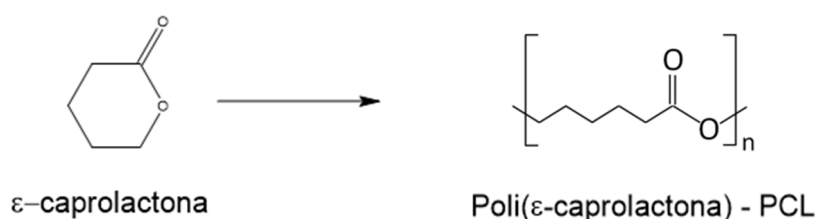


Figura 2.1 – Esquema da polimerização por abertura do anel do ϵ -caprolactona [19].

A pesquisa em polímeros biodegradáveis vem se tornando cada vez mais importante principalmente devido ao acúmulo de resíduos gerados pelos outros tipos de polímeros. Isto pode ser verificado com o aumento da produção destes tipos de polímeros como também sua previsão futura de 0,36 milhões para 3,45 milhões de toneladas produzidas em 2020 [20]. Em relação ao PCL esta importância pode ser verificada pelas publicações nos últimos anos sendo que em 2010 era abaixo de 500 artigos e em 2019 chegou à 1.368 [12,21].

A principal utilização do PCL atualmente está relacionada à área médica: administração controlada de drogas, implantes biorreabsorvíveis, suturas, curativos para feridas e na odontologia. Estas aplicações estão relacionadas principalmente ao fato do PCL ser permeável a várias drogas, possuir uma excelente biocompatibilidade e ser possível sua eliminação completa pelo corpo humano [22].

No presente trabalho a utilização PCL se deu principalmente pela sua baixa temperatura de fusão cristalina. Na confecção de órteses personalizadas o processo de moldagem ocorre em contato com a pele. Sendo assim, uma baixa temperatura de moldagem é necessária para não queimar a pele do paciente. Somado a isto, sua alta capacidade de formação de blendas devido a sua ampla faixa de temperatura de processamento pode gerar melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas do material aliadas a uma redução dos custos [23]. Outro fator que contribuiu para sua escolha é a facilidade de processamento que contribui muito para a redução dos custos envolvidos no processo de fabricação da blenda/comósito, apesar de ser um material relativamente caro.

2.2 Poli(vinil butiral) (PVB)

O PVB é copolímero aleatório produzido a partir do poli(acetato de vinila) (PVAc) como mostra a Figura 2.2. A hidrólise consecutiva em ambiente ácido ou básico do PVAc gera o poli(álcool vinílico) (PVAI ou PVA ou PVOH). Este, por acetalização com butiraldeído em ambiente ácido, gera o poli(vinil butiral) (PVB). A estrutura final do PVB de alta massa molar é utilizada na fabricação de uma das camadas em vidros laminados sendo que o PVB para este fim é um copolímero aleatório com 80% de vinil butiral, 18-23% de álcool vinílico e até 1% de acetato de vinila [24-28]. Sua estrutura química é a mesma para todos os fabricantes. Os filmes de PVB (forma mais comum de apresentação deste material) são principalmente estabilizados por antioxidantes e estabilizantes térmicos [29].

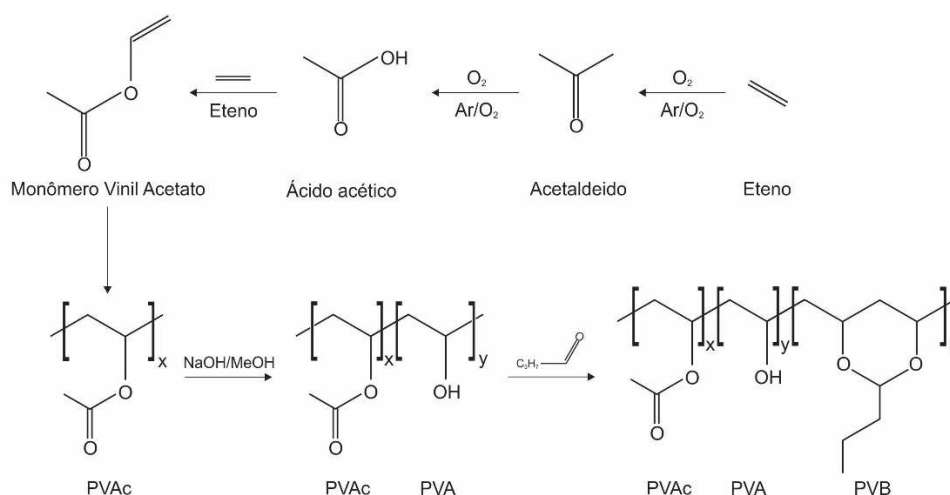


Figura 2.2 – Reações de transformação de polímeros à base de éster de vinil a partir do etileno [19].

As propriedades finais do PVB são atribuídas ao grau de polimerização de PVAc de entrada, curva de distribuição de massa molar, grau de hidrólise de PVAI, resistência ao ácido do catalisador, temperatura de reação e grau de conversão de PVAI em PVB. O último parâmetro é crucial para a polaridade final do PVB produzido. O polímero PVB é um pó branco, solúvel em etanol, THF, cetonas e outros solventes semi-polares [30]. Possui T_g entre 60 e 75°C, mas quando utilizado em vidros laminados, devido a sua plastificação com 20 a 25% em massa de plastificante como dibutil sebacato e butil fenil ftalato, sua T_g é

reduzida para aproximadamente 20°C [31]. A solubilidade do PVB depende do teor de grupo OH na cadeia de polímero e da massa molar do PVB [32].

Sua utilização no presente trabalho foi devido a suas características elásticas. O PVB é um terpolímero que quando plastificado possui características elastoméricas. Polímeros borrachosos quando misturados com termoplásticos ou termofixos podem gerar uma blenda com memória de forma (SMP). Polímeros do tipo SMP são capazes de memorizar um formato permanente e podem ser manipulados temporariamente transformando-se em outro formato quando as condições corretas forem utilizadas. Caso o material receba um estímulo adequado (calor, umidade, luz, corrente elétrica) ele retorna ao seu formato original [33].

Para a fabricação de órteses, os profissionais da área precisam realizar ajustes durante a moldagem no paciente. Um material com propriedades de memória de forma é desejável. Desta forma, as características do PVB contribuem para que a blenda possua propriedades de memória de forma facilitando a confecção do imobilizador no paciente. Além disso, o custo do PVB para reciclagem é significativamente baixo com custos em torno de U\$0,20/kg

2.3 Copolímero Etileno Acetato de Vinila (EVA)

O EVA é um copolímero aleatório termoplástico transparente composto por meros de etileno (E) e de acetato de vinila (VA) [34, 35]. O conteúdo de VA no EVA comercial normalmente está 1 e 40% em massa podendo ser encontrado com maiores teores de VA. Cristalinidade, ponto de fusão, rigidez e polaridade são determinadas predominantemente pelo conteúdo de VA, que quanto maior seu volume maior a dificuldade de cristalização devido ao maior volume livre e polaridade do VA. Ramificações curtas, massa molar e polidispersividade têm um impacto menos significativo nessas propriedades.

A parte do etileno no copolímero normalmente é um polietileno de baixa densidade (LDPE) com cristalinidade entre 50 e 60% e temperatura de fusão entre 110 e 120°C [36-38]. A cristalinidade e a temperatura de fusão do EVA diminuem com o aumento da concentração de VA, levando a um material quase totalmente amorfo em teores acima de 28% de acetato de vinila, possuindo um

pico largo de fusão [36,37]. Assim, as principais propriedades do material podem ser facilmente modificadas com a variação da quantidade de VA.

Os grupos VA inibem a cristalização dos segmentos da cadeia de polietileno por meio de impedimento estérico gerado pelas cadeias laterais do acetato, permitindo a variação de sua resistência mecânica sem a necessidade da adição de plastificantes. A temperatura de transição vítrea do EVA ocorre entre -35 e -25°C possuindo uma pequena variação de temperatura com grandes variações de VA quando comparada com a variação da temperatura de fusão que ocorre entre 40 e 100°C [35, 38]. Também é possível encontrar estudos que identificam temperatura de transição vítrea secundárias em -110°C para EVA [36].

O EVA é utilizado no material de estudo com a função de elevar a temperatura de utilização das órteses. Devido a altas temperaturas existentes no Brasil, os termoplásticos de baixa temperatura de fusão importados possuem restrição de uso, pois amolecem na temperatura ambiente de locais mais quentes como no nordeste, por exemplo. Desta forma, com a utilização de um EVA que possua uma temperatura superior a fusão da matriz PCL é pretendido elevar a temperatura de utilização das órteses. Apesar do EVA ser uma especialidade, outra vantagem de sua utilização é o baixo custo em relação ao PCL com valor aproximado de U\$2,00/kg.

2.4 Blenda PCL/PVB

Foram encontrados poucos estudos sobre a blenda PCL/PVB [39-56]. Os principais estudos realizados visavam à alteração da degradabilidade da matriz PCL [39,40] e compreender a cristalização do PCL na presença do PVB, pois este altera consideravelmente o comportamento de cristalização do PCL [41-54]. A adição de pequenas quantidades de PVB amorfo (ele pode ser cristalino quando possui grandes quantidades de acetato de vinila - >63,3% [57]) reduz notavelmente a frequência de nucleação dos cristais de PCL reduzindo a densidade de nucleação e permite que os esferulitos do PCL cresçam na ordem de centímetros. As mudanças morfológicas também incluem um acentuado aprimoramento na regularidade da organização lamelar no esferulito com

bandas (*banded spherulite*). Os espaçamentos de banda dos esferulitos de PCL diminuem com aumento de PVB, indicando um encurtamento do período de torção lamelar. Este tipo de cristalização gera propriedades elétricas interessantes na presença de cargas condutoras (negro de fumo - CB) como, por exemplo, um coeficiente de temperatura positivo (PTC - *positive temperature coefficient*) [45].

Os estudos de biodegradabilidade utilizaram quantidades entre 10 e 90% PVB. Já os estudos relacionados à cristalização utilizaram entre 0,1 e 16% de PVB. Foi encontrado um estudo que utiliza a blenda PCL/PVB (1:1) na preparação de nanofibras por *electrospinning* [56]. Neste estudo o PVB foi utilizado para melhorar as propriedades de adesão entre as nanofibras. Nenhum estudo encontrado estava relacionado com memória de forma ou controle das propriedades mecânicas apesar da cristalinidade influenciar nessas propriedades.

Alguns estudos afirmam que a blenda PCL/PVB possui miscibilidade completa [40-46], mas não especificam se existe uma faixa em que esta miscibilidade ocorre. Não foi encontrada nenhuma comprovação desta miscibilidade. Ensaio de DSC realizados nesta blenda não são suficientes para provar miscibilidade, pois a fusão do PCL tem início na transição vítrea do PVB sendo possível que as duas transições térmicas estejam sobrepostas. Não foram encontrados ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) para esta blenda. Foram encontrados dois ensaios que sugerem a miscibilidade da blenda PCL/PVB. O primeiro é a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) em que a miscibilidade do PCL ocorre quando em frações inferiores a 40% devido a inexistência de esferulitos [40]. O segundo é por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em que foram encontradas partículas de 150nm de diâmetro somente com frações acima de 0,7% em massa de PVB [46]. Frações inferiores (0,3 e 0,1) não apresentaram partículas quando a morfologia foi avaliada por MEV. No entanto estes ensaios não são adequados para avaliação de miscibilidade. Foi verificado que, durante a cristalização do PCL, o PVB está presente dentro dos cristais formados. Isto foi comprovado, pois o mesmo altera a morfologia dos cristais. Sendo assim, é possível inferir

que o PVB possui afinidade em relação ao PCL em temperaturas acima da fusão do PCL [41-54].

2.5 Blenda PCL/EVA

Também foram encontrados poucos estudos relacionados à blenda PCL/EVA [58-68]. Os estudos foram realizados com a finalidade de gerar blendas com memória de forma [58-60], enxertia do PCL no EVA (EVA-g-PCL) com a finalidade de compatibilização [61-63], compreensão da formação de morfologia co-contínuo para fabricação de membranas em que uma das fases é solubilizada [64-66] e melhoramento de propriedades termo-mecânicas [67-68]. Os estudos realizados utilizaram uma variação entre 20 e 94% de EVA nas blendas com um maior número de artigos utilizando acima de 60% de EVA nas blendas estudadas.

Em todos os artigos foi informada a imiscibilidade entre PCL e EVA. Quando utilizado a enxertia do PCL no EVA foi obtida a compatibilização entre as fases, melhores propriedades mecânicas e um maior volume de degradação devido à compatibilização gerada pelo EVA-g-PCL entre as fases [62-63].

2.6 Blenda PVB/EVA

Foi encontrado apenas um estudo relacionado à blenda PVB/EVA. Estes dois polímeros são utilizados na fabricação de vidros laminados. O estudo visou à compreensão da dependência da transparência de uma blenda 50/50% com a temperatura [69]. Neste estudo foi realizada a análise de DMA dos componentes separadamente e da blenda. A morfologia da blenda foi avaliada por MEV. Os resultados mostraram que a blenda PVB/EVA não é miscível, pois não ocorreu variação da temperatura de transição vítrea dos dois polímeros na blenda em relação aos componentes puros; também foi verificada a presença de uma mistura com duas fases bem distintas nas imagens de MEV.

2.7 Termodinâmica de soluções

De acordo com a teoria termodinâmica de solubilização de substâncias baseada na energia livre de mistura, duas substâncias são solúveis se esta energia for negativa. Pela definição temos a seguinte equação:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M, p = cte \quad (2.1)$$

Sendo ΔH_M a entalpia de mistura, T a temperatura da mistura, ΔS_M a entropia da mistura e p a pressão. Um ΔG_M negativo é uma condição necessária para a miscibilidade, no entanto não é suficiente. Também é necessário que a mistura satisfaça a seguinte condição:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \varphi_i^2}\right) > 0 \quad (2.2)$$

Sendo φ_i a fração volumétrica do polímero. Estas duas condições sendo satisfeitas em toda a faixa de composição gera uma blenda considerada miscível. Alguns autores consideram miscibilidade parcial nos casos em que a segunda condição é satisfeita apenas para uma faixa de composição [70].

Como ΔS_M é normalmente positiva, existe um limite máximo do valor de ΔH_M para que ocorra a solubilização dos componentes da mistura. Em misturas de polímeros a ocorrência de miscibilidade de blendas poliméricas é dependente principalmente da entalpia de mistura, pois a entropia de mistura é pequena e próxima de um valor fixo nesta situação. Isto ocorre devido a entropia em misturas ser dependente do número de possibilidades de arranjos que as moléculas da mistura podem assumir dentro de um volume específico. Quanto maiores as moléculas da mistura, menores serão as possibilidades e consequentemente menor será a entropia de mistura.

A Figura 2.3 apresenta a mistura de dois tipos de moléculas em três situações diferentes. A primeira situação envolve a mistura de duas moléculas que possuem dimensões similares e pequenas. A segunda uma das moléculas é relativamente maior (polímero) que a outra. Finalmente a terceira mostra uma mistura de duas moléculas com dimensões relativamente maiores (dois polímeros) que as da primeira situação [71]. Devido a ligação covalente entre os meros existentes em polímeros, as moléculas possuem uma alta restrição de

possibilidades de arranjos o que reduz significativamente a entropia de mistura em relação a mistura de moléculas pequenas.

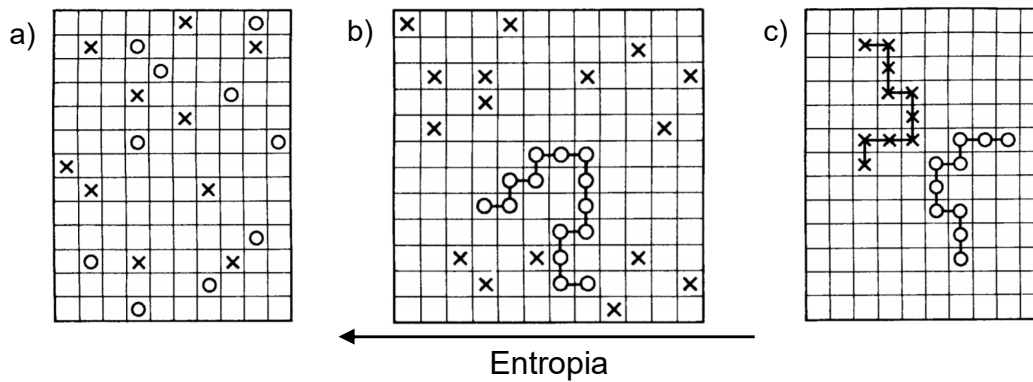


Figura 2.3 – Ilustração de dois tipos de moléculas em estruturas de quasirede. a) dois tipos de moléculas pequenas (x e o); (b) um polímero (-o-) dissolvido em um solvente (x); (c) uma mistura de dois tipos de moléculas de polímero (-x- e -o-). Observe que os meros das cadeias poliméricas são forçados a permanecerem em justaposição com seus vizinhos [71].

Sendo assim, o cálculo da entalpia de mistura é importante para a avaliação teórica de miscibilidade. De acordo com Hildebrand [72], a entalpia de mistura de soluções pode ser calculada por:

$$\Delta h_M = \frac{\Delta H_M}{V_s} = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.3)$$

Sendo Δh_M a entalpia de mistura por unidade de volume, V_s o volume molar do solvente, φ_i a fração volumétrica do componente i e δ_i o parâmetro de solubilidade do componente i .

Considerando o estudo de Hildebrand, Flory e Huggins [73] formularam uma teoria para prever a energia de mistura de soluções poliméricas:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = nRT \left[\frac{\varphi}{x} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi(1 - \varphi) \right] \quad (2.4)$$

com:

$$\Delta H_M = nRT \chi \varphi_1 \varphi_2 = nRT \chi \varphi(1 - \varphi) \quad (2.5)$$

e

$$T\Delta S_M = nRT \left[\frac{\varphi}{x} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) \right] \quad (2.6)$$

Sendo n a soma do número de mols do solvente e do monômero, $\varphi = \varphi_2$ o volume da fração polimérica, $(1 - \varphi) = \varphi_1$ a fração volumétrica do solvente, χ o grau de polimerização, χ o parâmetro de interação de Flory Huggins ou parâmetro de interação polímero-solvente.

A solubilização de polímeros com alta massa molar só é possível para os casos em que o parâmetro de interação de Flory Huggins seja menor ou igual a 0,5 ($\chi \leq 0,5$). Este parâmetro consiste da soma de dois componentes:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2.7)$$

Sendo χ_H um componente entálpico da interação polímero-solvente e χ_S o componente entrópico ou dissimilaridade do volume livre. A relação entre χ_H e o parâmetro de solubilidade das equações 2.2 e 2.4 é:

$$\chi_H = \frac{V_S}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.8)$$

A contribuição entrópica é normalmente utilizada como sendo uma constante da ordem de $0,35 \pm 0,01$ e para sistemas apolares o valor utilizado é 0,34 [74,75]. Desta forma temos:

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V_S}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.9)$$

O valor de χ não pode ser negativo por definição e, como foi mencionado anteriormente, o valor de χ não pode ser maior que 0,5 para que ocorra a solubilização de moléculas com alta massa molar no solvente escolhido. Desta forma, é possível concluir que a diferença entre os parâmetros de solubilidade deve ser pequena para que ocorra solubilização.

Sendo assim, as formulações de blendas deste trabalho teriam como **solvente** o PCL (em maior quantidade) e como **soluto** o PVB e o EVA (em menor quantidade). Como o PVB é um terpolímero (Figura 2.2), temos o cálculo de χ desta mistura dividida em três partes e para o EVA em duas partes, pois se trata de um copolímero. Inicialmente é preciso calcular o parâmetro de solubilidade de cada tipo de mero da mistura como também o volume molar do mero do solvente.

O parâmetro de solubilidade (δ) é uma relação entre a energia coesiva (E_{coh}) e o volume molar (V) da substância em questão:

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

A E_{coh} , para substâncias no estado condensado, é definida como a energia de vaporização para um gás à pressão zero. Estado em que ocorre uma separação infinita entre as moléculas [71]. O seu valor pode ser calculado pela soma da contribuição de cada grupo da estrutura da substância. Dunkel [76], Rheineck [77], Hayes [78], Di Benedetto [79], Holtyzer e Van Krevelen [80] e Fedor [81] propuseram valores para alguns desses grupos.

Para os cálculos da E_{coh} das moléculas deste trabalho foram utilizados os valores propostos por Holtyzer e Van Krevelen [80] para cada grupo. Para o cálculo do V serão utilizados os valores propostos por Fedor [81] para o volume molar de cada grupo. Os valores da E_{coh} e do V de cada grupo que foram utilizados nos cálculos estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Energia coesiva e volume molar dos grupos moleculares [80-82].

Grupo	E_{coh} à 298K Holtyzer e Van Krevelen (J/mol)	V Fedor (cm ³ /mol)
-CH ₃	9.640	33,5
-CH ₂ -	4.190	16,1
>CH-	420	-1,0
-O-	6.290	3,8
-OH	29.800*	10,0
-COO-	3.410	18,0

* Holtyzer e Van Krevelen não reportaram o valor da E_{coh} para o grupo -OH, portanto foi utilizado o valor proposto por Fedor.

Os cálculos apresentados acima descrevem a miscibilidade entre dois meros isoladamente, em que a existência de interações entre os meros de polímeros compostos por diferentes meros não é levada em consideração. Para misturas poliméricas que envolvem copolímeros ou terpolímeros, essa influência pode existir alterando significativamente a miscibilidade não somente devido a interação como também devido as frações dos meros. Sendo assim, para uma melhor previsão de afinidade é necessário avaliar a interação dos meros como também a influência da alteração das frações de cada tipo de mero em um

copolímero, por exemplo. De acordo com Paul e Barlow [83], uma forma para calcular a melhor composição de uma mistura de dois polímeros, em que um ou os dois são compostos por mais de um tipo de mero, para que seja gerada uma blenda miscível ou com a maior afinidade possível é utilizando o parâmetro de interação efetivo (B). Quanto menor o seu valor, maior será a possibilidade da formação de uma blenda miscível ou maior será a afinidade da mistura. Para o caso de uma mistura de um homopolímero e um terpolímero o cálculo de B é realizado da seguinte forma:

$$B = B_{14}\varphi_1 + B_{24}\varphi_2 + B_{34}\varphi_3 - (B_{12}\varphi_1\varphi_2 + B_{13}\varphi_1\varphi_3 + B_{23}\varphi_2\varphi_3) \quad (2.11)$$

Sendo B_{ij} o parâmetro de interação binário definido por:

$$B_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (2.12)$$

Sendo φ_1, φ_2 e φ_3 as frações volumétricas dos meros 1, 2 e 3 pertencentes ao terpolímero, B_{14}, B_{24} e B_{34} os parâmetros de interação binários de cada mero do terpolímero com o homopolímero e a B_{12}, B_{13} e B_{23} os parâmetros de interação binários entre os meros do terpolímero. Os cálculos desta tese consideraram que estas interações ocorrem em todos os tipos de meros existentes nos polímeros.

2.8 Morfologia de blendas poliméricas binárias e ternárias

Morfologia se refere à forma e organização em uma escala acima do nível atômico (por exemplo, a disposição de moléculas de polímero em regiões amorfas ou cristalinas) e a maneira pela qual estão organizados em unidades mais complexas. Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sendo que a mistura não prevê uma reação química intencional entre os componentes. A morfologia de uma blenda polimérica indica o tamanho, a forma e a distribuição espacial das fases na mistura. A maioria das propriedades (mecânicas, ópticas, reológicas, dielétricas, de barreira) de misturas de polímeros é fortemente influenciada pelo tipo e geometria da estrutura das fases. Por exemplo, estruturas lamelares apresentam altas propriedades de barreira a gases, dispersão nanométrica de partículas pode manter transparência melhorando alguma propriedade de interesse como impacto, estruturas percoladas proporcionam melhor condutividade térmica ou elétrica. O estudo do

controle da morfologia de misturas de polímeros surgiu como uma área de interesse contínuo para cientistas de materiais poliméricos nas últimas décadas [84-88].

Quando dois polímeros são misturados, o tamanho, forma e distribuição de uma fase na outra dependem dos parâmetros do material e das condições de processamento. Portanto, o grande desafio da pesquisa de mistura multifásica de polímeros é a manipulação da morfologia através do controle do fluxo no estado fundido durante o processamento e das interações interfaciais entre os componentes. O mecanismo de desenvolvimento de morfologia de misturas poliméricas a partir das matérias primas está diretamente ligado à interação complexa de parâmetros de material (viscosidade, fração em uma blenda) e condições de processamento (tipo de fluxo, temperatura). Como resultado, para uma determinada mistura, vários tipos de morfologias diferentes com propriedades relevantes podem ser produzidos como apresentado em alguns exemplos na Figura 2.4 [85]. No entanto, do ponto de vista de uma classificação mais ampla, as misturas de polímeros multifásicos podem ser divididas em duas categorias principais:

1. Misturas com estrutura de fase discreta (gotas na matriz)
2. Misturas com estrutura de fase co-contínua (bi-contínua, tri-contínua).

Este tipo de classificação é válido tanto para misturas binárias quanto para ternárias com uma ressalva para blendas ternárias que podem apresentar morfologias que possuem os dois tipos de fases simultaneamente. A morfologia das blendas binárias se enquadra na categoria discreta quando a fase dispersa (B) está em pequenas quantidades em relação à matriz (A). Quando a fração da fase dispersa (B) aumenta, a morfologia se transforma em co-contínua (bi-contínua). No caso de um maior aumento da fase dispersa (B), ocorre uma inversão de co-contínua para discreta novamente, mas a fase que era a dispersa (B) se torna a matriz e a matriz (A) se torna a fase dispersa.

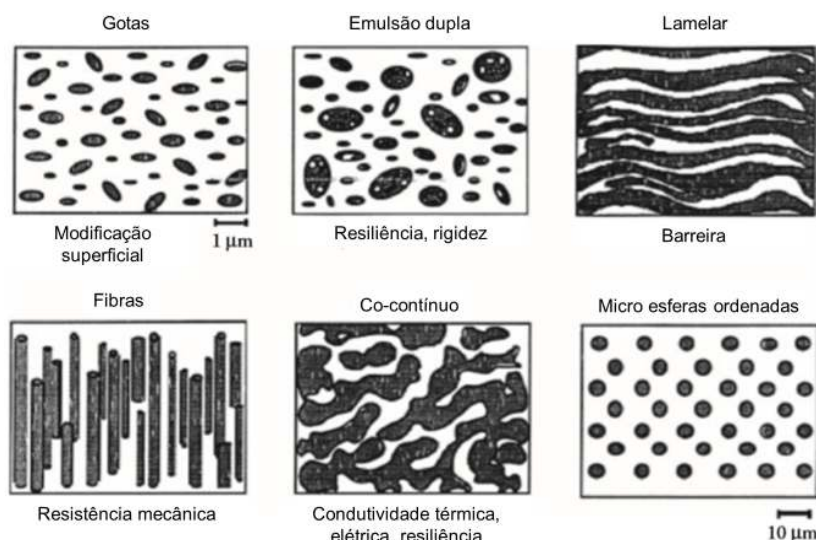


Figura 2.4 – Esquema de tipos de morfologias encontrados em misturas poliméricas binárias [89].

Tratando-se de misturas ternárias, é necessário utilizar uma subclassificação para melhorar o entendimento das morfologias possíveis de ocorrerem. Esta subclassificação leva em conta o tipo de molhamento existente entre os componentes da blenda e foram reportadas três categorias como mostra a Figura 2.5 [90].

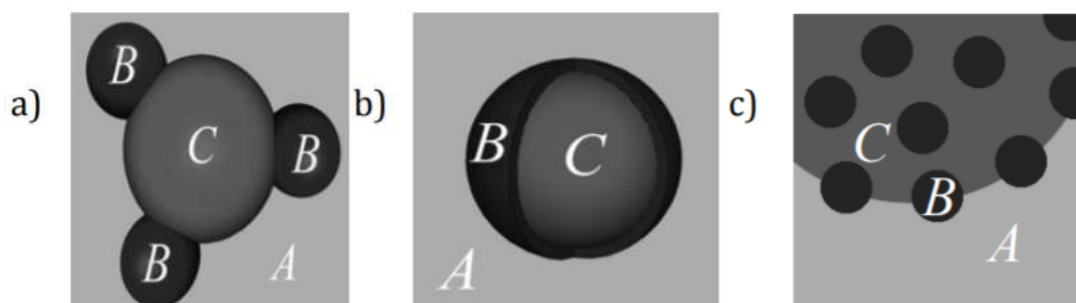


Figura 2.5 – Esquema de molhabilidade reportadas. a) Molhabilidade parcial, b) molhabilidade total e c) combinação de molhabilidade total e parcial [90].

Nestas categorias podem ser encontrados vários tipos de morfologias, não se limitando a estas apresentadas abaixo, dependentes das frações de cada fase:

- a. *core-shell* de duas fases dispersa na matriz
- b. tri-contínuo
- c. duas fases dispersas na matriz
- d. bi-contínuo e uma fase dispersa.

O tipo de morfologia depende das características dos polímeros (viscosidade na temperatura de processamento, tempo de relaxação, utilização de compatibilizante) utilizados e da fração de cada componente, principalmente. Uma possível forma de se prever a morfologia de blendas ternárias em relação a molhabilidade é pelo cálculo dos três coeficientes de dispersão utilizando a equação de Harkins [91-94]:

$$\lambda_{123} = v_{13} - (v_{12} + v_{23}) \quad (2.13.a)$$

$$\lambda_{132} = v_{12} - (v_{13} + v_{23}) \quad (2.13.b)$$

$$\lambda_{213} = v_{23} - (v_{13} + v_{12}) \quad (2.13.c)$$

Onde λ_{ijk} é o coeficiente de dispersão das fases i , j e k e v_{ij} são as tensões interfaciais entre as fases i e j . Torzan e Mason [93] foram os primeiros a utilizar estas equações para prever a morfologia de líquidos com três fases imiscíveis. Esta teoria também foi utilizada para prever a morfologia de blendas ternárias [94]. Pela análise dos três coeficientes é possível prever o tipo de molhabilidade existente na blenda ternária:

1. Molhabilidade total: um dos coeficientes de dispersão ser positivo
2. Molhabilidade parcial: todos os coeficientes de dispersão serem negativos
3. Combinação das duas anteriores: um dos coeficientes de dispersão ser positivo, mas próximo de zero.

Estas previsões não levam em conta a composição das blendas. Portanto, após a análise dos coeficientes de dispersão, é necessária uma análise das composições das blendas para poder inferir se a morfologia gerada será do tipo co-contínua, discreta ou combinação das duas. Como mostrado por Ravati e Favis [95,90], dependendo da fração de cada componente da blenda ternária a morfologia é modificada. Pelo verificado na literatura, existem 12 possíveis morfologias estáveis para blendas ternárias quando a molhabilidade e a composição são levados em consideração, como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Morfologia de acordo com a molhabilidade característica dos polímeros da blenda ternária [95,90].

Molhabilidade característica	Tipo de morfologia	Esquema
Total (Fase B molha A e C)	Tri-contínuo com camada fina de separação B entre A/C com gotas de B dentro de C	
	Tri-contínuo com camada de separação B entre A/C e fases contínuas interconectadas de C e B.	
	Duas fases dispersas na matriz	
	Bi-contínuo (AB) e uma fase dispersa (C)	
	Bi-contínuo (BC) e uma fase dispersa (A)	
	Matriz A e fase Core (C)-Shell (B) dispersa	
	Matriz C e fase Core (A)-Shell (B) dispersa	
Parcial	Gotas de A na interface B/C	
	Gotas de B na interface A/C	
	Gotas de C na interface A/B	
Combinação	Gotas de B na interface A/C, com gotas de B dentro de C	
	Gotas de C na interface A/B, com gotas de C dentro de B	

Componentes: A: preto; B: cinza escuro; C: cinza claro.

Sendo assim, para uma possível previsão da morfologia final de blendas ternárias é necessário verificar inicialmente se a mistura gera uma blenda miscível ou não. Após esta avaliação, se a blenda for do tipo imiscível, é necessário conhecer as tensões interfaciais entre todos os componentes como também a fração de cada um deles. De posse destas informações, é possível inferir qual tipo de morfologia pode ser encontrada ou manipular uma formulação para gerar uma morfologia desejada.

2.8.1 Microreologia de Blendas Poliméricas

A microreologia estuda a relação existente entre a reologia e a morfologia de blendas. Esta relação é estudada compreendendo o fluxo, durante o processamento, que a blenda é submetida. Os princípios da microreologia são baseados nas discussões existentes sobre fluxo de suspensões/emulsões avaliadas em fluxo cisalhante e elongacional. Portanto para um possível controle da morfologia é necessário compreender o comportamento das fases durante estes dois tipos de fluxo. Em particular, a deformação das gotas da fase dispersa, caso ela ocorra, durante estes fluxos deve ser compreendida.

A formação da morfologia de blendas poliméricas ocorre no estado fundido quando o material está sendo processado (extrusão de dupla-rosca, por exemplo). Neste processamento ocorre o estiramento de gotas, quebra de fibras em gotas menores e coalescência de gotas gerando gotas maiores devido ao fluxo imposto. Estes processos, que resultam na morfologia da blenda são uma combinação entre fatores do processamento (fluxo aplicado, temperatura) e fatores relacionados aos materiais.

Em uma situação modelo em que um fluxo cisalhante atua sobre uma gota de um fluido newtoniano dispersa em uma fase contínua, Taylor [96-100] verificou que o comportamento da gota está relacionado com a razão de viscosidades e pelo número de capilaridade. A deformação da fase dispersa depende da intensidade relativa da tensão de cisalhamento e da tensão interfacial entre as fases, pois a tensão interfacial dificulta a deformação da gota. A relação proposta por Taylor foi:

$$Ca = \frac{\text{tensão de cisalhamento}}{\text{tensão interfacial}} = \frac{\dot{\gamma}\eta_m}{\frac{\nu_{12}}{R_v}} \quad (2.14)$$

Onde Ca é o número de capilaridade, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m é a viscosidade da matriz, ν_{12} é a tensão interfacial e R_v é o raio volumétrico da fase dispersa. Desta relação de Taylor pode ser verificado que o tamanho da fase dispersa é o resultado da competição entre fatores termomecânicos ($\dot{\gamma}\eta_m$) e fatores termodinâmicos (ν_{12}). Acima de um valor crítico de Ca somente ocorrerá a quebra das fibras em gotas em fluxo extensional [101,102]. Sendo assim Taylor definiu que, para fluxos cisalhantes com baixas deformações, existe um tamanho máximo da gota que a deixa estável. Ele descreveu uma equação para este tamanho máximo através do balanceamento das forças interfaciais e de cisalhamento [98,99,101,103,104]:

$$D = \frac{4\nu_{12}(\lambda+1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}\lambda+4\right)} \quad (2.15)$$

Onde D é o diâmetro máximo da gota, ν_{12} é a tensão interfacial, λ é a razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η_m é a viscosidade da matriz. Em altas razões de viscosidade ($\lambda = 20$) foi verificado que, dependendo fluxo, ocorre a quebra das gotas em gotas menores ou não. Em campo de fluxo de cisalhamento pode não ocorrer quebra, mas em campo de fluxo extensional sim [96,105]. Grace verificou isto ao aplicar dois tipos de campo de fluxo em fluidos newtonianos com razões de viscosidade distintas: fluxo cisalhante e elongacional. Seu estudo concluiu que em fluxos cisalhantes só ocorre quebra das gotas quando a razão de viscosidade é inferior a 3,7. Já em fluxo elongacional a quebra ocorre com razões de viscosidade de até 100, a qual foi a maior razão estudada [106]. Também foi observado que composições com frações superiores a 0,5% de fase dispersa possuem tamanho máximo de gota maior que o determinado pela Equação 2.15. Isto se deve provavelmente ao processo de coalescência [103,104,107-109] que não foi considerado por Taylor.

Levando em consideração o trabalho de Taylor, quando a fase dispersa é submetida a uma deformação tal que supere as tensões interfaciais ($>Ca$ crítico)

as gotas serão alongadas formando fibrilas. Estas fibrilas, ao serem perturbadas pela tensão interfacial (distúrbio de Rayleigh) devido a sua baixa espessura, se rompem em várias partes como mostra a Figura 2.6 [110]. Estas partes, com o passar do tempo, voltam ao formato de esferas como também pode ser verificado na Figura 2.7 [111].

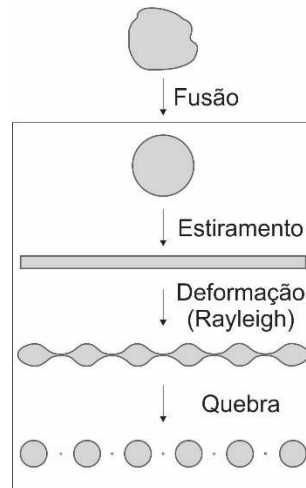


Figura 2.6 – Representação esquemática das etapas de quebra de gota que ocorre durante o processamento de uma blenda binária [110].

Cisalhamento (γ)	Vista	Tempo	→
1	Superior		
	Lateral		
2	Superior		
	Lateral		
3	Superior		
	Lateral		
4	Superior		
	Lateral		
5	Superior		
	Lateral		

Figura 2.7 – Evolução morfológica de uma gota sob fluxo de cisalhamento [112]. Cisalhamento aplicado aumenta de 1 para 5.

Os estudos acima citados foram realizados em fluidos newtonianos e, como as blendas poliméricas são sistemas viscoelásticos, elas se comportam de forma diferente [113]. Além disto, os processamentos de blendas ocorrem com variação de temperatura ao longo, por exemplo, de uma extrusão. Esta variação de temperatura faz com que a viscosidade das fases da blenda se modifique, o que influencia a razão de viscosidade. Estas variações de viscosidade e

diferentes campos de fluxos implicam em uma maior complexidade para se determinar a morfologia após o processamento, visto que não se trata de um sistema simples. No entanto os estudos de Wu mostram uma semelhança com a equação de tamanho máximo da fase dispersa apresentada por Taylor. Quanto menor o tamanho da fase dispersa menor é a tensão interfacial e menor é o valor da razão de viscosidade (se aproximando de 1).

Os estudos de Lin [114] mostram que apenas as tensões de cisalhamento não são suficientes para que ocorra a quebra das gotas e apenas tensões interfaciais não são suficientes para evitar a quebra das mesmas para alguns materiais viscoelásticos. Este estudo mostra que a quebra da gota ocorre devido às tensões de cisalhamento juntamente com a tensão normal da matriz. Já o fator que evita a quebra das gotas é composto pela tensão interfacial mais a tensão normal da gota:

$$\frac{\text{Quebra da gota}}{\text{Manutenção da gota}} = \frac{\dot{\gamma}\eta_m + N_{1m}}{\frac{\nu_{12}}{R_v} + N_{1d}} \quad (2.16)$$

Onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m é a viscosidade da matriz, N_{1m} é a tensão normal da matriz, ν_{12} é a tensão interfacial, R_v é o raio volumétrico e N_{1d} é a tensão normal da gota. Desta forma, é possível verificar que a formação da morfologia das blendas pode estar ligada a mais de um tipo de mecanismo de quebra da gota. A Figura 2.8 apresenta alguns tipos de mecanismos de quebra da gota e sua relação com a razão de viscosidade (η_r). Eles não são os únicos e podem ocorrer isoladamente ou em conjunto. O mecanismo de quebra da gota é dependente da temperatura de processamento, do tipo de processamento (campo de fluxo), tamanho das gotas, viscoelasticidade dos fluídos, razão de viscosidade, composição da blenda entre outros.

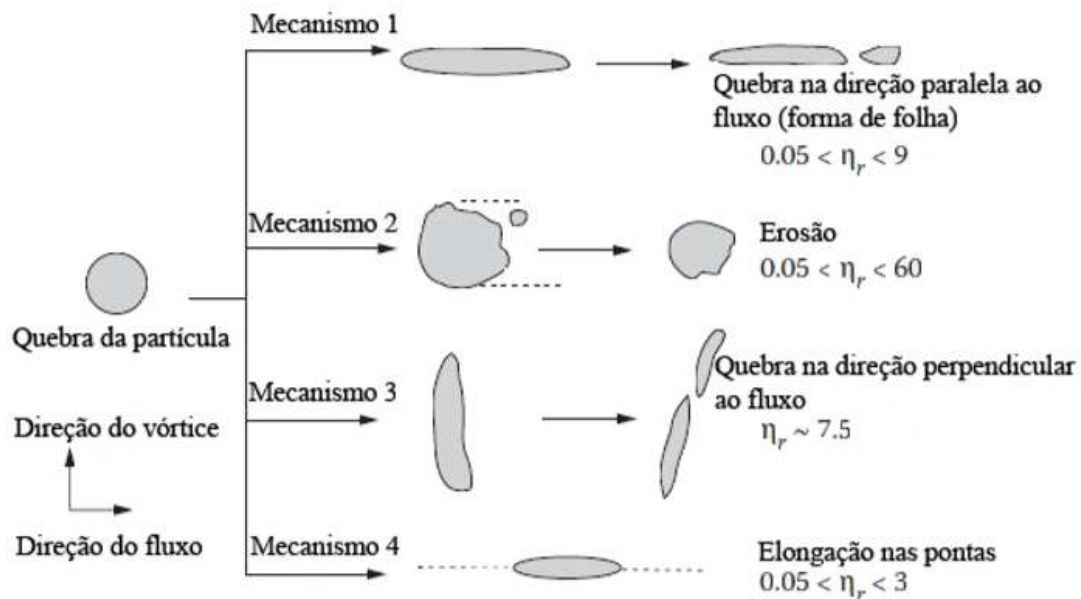


Figura 2.8 – Alguns mecanismos de quebra de gota (cisalhamento simples) [115].

Tendo em vista o exposto até o momento, o presente trabalho visa compreender a variação morfológica da blenda PCL/PVB/EVA em relação à variação da composição da mistura. Para isto, serão estudadas as blendas PCL/PVB, PCL/EVA e EVA/PVB e suas concordâncias com as teorias explicitadas. Com estes resultados será estudada a blenda PCL/PVB/EVA com o intuito de compreender como a variação da formulação influencia na morfologia e se existe uma concordância com a teoria de blendas ternárias. Este estudo é importante, pois ele fornecerá uma previsão da morfologia desta blenda ternária de acordo com sua formulação. Com isto, será possível compreender o comportamento das propriedades mecânicas relevantes em relação à variação de formulação. Consequentemente, uma melhor escolha de formulação para cada tipo de utilização poderá ser realizada sem a necessidade de grandes quantidades de testes.

2.9 Tensão interfacial e seu papel no estudo de blendas poliméricas

Poder prever a microestrutura de blendas poliméricas é muito interessante para que se possa ter uma ideia das propriedades relevantes do produto final. Sua previsão é muito complexa, pois depende de uma variedade grande de fatores e alguns deles são de difícil mensuração. A morfologia das blendas é

dependente de fatores intrínsecos (polímeros e aditivos) e extrínsecos (processamento). Em relação aos fatores intrínsecos alguns exemplos de fatores determinantes na morfologia são: quantidades de cada polímero na mistura, utilização de compatibilizantes ou não, viscosidade e sua variação com a temperatura e com o fluxo aplicado, tempo de relaxação, afinidade entre os polímeros, tipo de quebra da gota da fase dispersa.

Já em relação a fatores extrínsecos temos: fluxos e deformações impostas, temperatura e sua variação durante o processamento, tensões aplicadas. Desta forma, a previsão levando em conta todas as variáveis é muito complexa. No entanto, existem modelos simplificados que podem ser utilizados para se ter uma ideia da morfologia das blendas. Para isto se faz necessária à utilização de equações de estado ou estudos empíricos de cada componente da blenda como também de suas misturas. Não foram encontradas na literatura equações de estado que possibilitem a previsão da microestrutura e/ou morfologia de blendas ternárias. A literatura encontrada apresenta apenas equações de estado que relacionam a microestrutura formada por blendas binárias [116].

Existem muitos estudos relacionados à determinação da tensão interfacial de misturas para uma previsão de suas microestruturas [89]. Em relação a blendas ternárias foram encontradas equações que preveem o tipo de dispersão existente (teoria de Harkins – coeficiente de dispersão) e que se baseiam apenas nas tensões interfaciais entre os polímeros da mistura [117]. Desta forma, ainda não é possível prever a microestrutura e morfologia das fases dispersas de blendas ternárias como em blendas binárias. O que pode ser realizado é prever o tipo de dispersão existente nestas blendas. Para tanto se faz necessário calcular as tensões interfaciais para tal análise.

Além do controle morfológico e microestrutural, a tensão interfacial também controla a adesão das partículas dispersas e a matriz. Esta relação é descrita por:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \nu_{12} \quad (2.17)$$

Onde W_a é o trabalho correspondente à adesão, γ_1 e γ_2 a tensão superficial dos polímeros da mistura e ν_{12} a tensão interfacial entre os polímeros

da mistura. Com isto pode ser verificado que a tensão interfacial possui grande influência na adesão entre a fase dispersa e a matriz tendo importante papel nas propriedades finais da mistura.

Entretanto, a avaliação experimental das tensões interfaciais de misturas poliméricas é laboriosa, pois se tratam de fluidos de alta viscosidade e propriedades reológicas complexas. Para este tipo de avaliação existem três métodos mais usuais: os estáticos, os dinâmicos e os reológicos. A Tabela 2.3 apresenta os métodos mais conhecidos para a determinação da tensão interfacial, a dificuldade do método (1-mais simples e 8-mais complexo) e o erro associado à medida (1-menor erro e 8-maior erro).

Tabela 2.3 – Avaliação dos principais métodos de determinação da tensão interfacial entre polímeros [118].

	Método	Dificuldade	Erro
Estáticos	Gota pendente	3	1
	Gota séssil	3	2
	Triângulo de Neumann	5	7
	Gota girante	8	3
Dinâmicos	Quebra de fio	6	4
	Retração de fibra	6	4
	Retração de gota deformada	2	4
Reológico		1	8

2.9.1 Comportamento reológico de emulsões e misturas imiscíveis de polímeros

A compreensão do comportamento reológico de emulsões e blendas imiscíveis é importante para compreensão da morfologia resultante. Ao se compreender o comportamento reológico de blendas é possível prever a morfologia que será ou foi gerada durante o processamento. Para algumas previsões morfológicas existem equações reológicas de estado (equações constitutivas) que preveem o comportamento reológico esperado de blendas dentro de algumas limitações. Estas equações utilizam características dos componentes individuais das blendas e determinam sua dependência em relação ao fluxo aplicado na mistura destes componentes para a previsão do comportamento reológico.

As dispersões de um fluido newtoniano em outro geram sistemas viscoelásticos que são caracterizados por fenômenos de relaxação devido, principalmente, a fenômenos de relaxação de interface. Para emulsões diluídas, sem interações hidrodinâmicas nem efeitos interfaciais, Fröhlich e Sack [119] desenvolveram uma equação reológica de estado dependente do tempo. Oldroyd [120] propôs um modelo constitutivo semelhante ao de Fröhlich e Sack, válido em pequenas deformações (viscoelasticidade linear). O modelo de Oldroyd foi modificado por Palierne [121] para emulsões com gotas esféricas polidispersas.

Este último modelo considerou líquidos viscoelásticos, o intervalo de concentração foi prolongado até aquele em que as interações gota a gota começam a influenciar o campo de fluxo. No entanto, as gotas devem ser esféricas, sofrendo pequenas deformações e o coeficiente de tensão interfacial foi considerado constante, independente da tensão e da área interfacial. A seguinte relação foi derivada para o módulo complexo na região de viscoelasticidade linear em que a deformação é pequena o suficiente para não alterar a morfologia de equilíbrio [116]:

$$G^* = G_m^* \left[\frac{1 + 3 \sum_{i=1}^n \phi_i H_i}{1 - 2 \sum_{i=1}^n \phi_i H_i} \right] \quad (2.18)$$

$$H_i = \frac{\left(\frac{4}{R_i'}\right)(2G_m^* + 5G_d^*) + (G_d^* - G_m^*)(16G_m^* + 19G_d^*)}{\left(\frac{40}{R_i'}\right)(G_m^* + G_d^*) + (2G_d^* + 3G_m^*)(16G_m^* + 19G_d^*)} \quad (2.19)$$

$$G_i^* = G_i^*(\omega); \quad R_i' = \frac{R_i}{\nu_{12}}; \quad \text{então: } H_i = H_i(\omega, R')$$

Sendo G^* o módulo complexo da blenda, G_m^* o módulo complexo da matriz, G_d^* o módulo complexo da fase dispersa, ϕ_i a fração volumétrica da fase dispersa, R_i o raio da gota e ν_{12} a tensão interfacial.

A principal característica deste modelo é a inclusão da contribuição da tensão interfacial para as propriedades viscoelásticas e a inclusão do efeito da polidispersão de tamanho de partícula. Conhecendo $G_i^*(\omega)$ dos dois principais componentes da blenda, é possível prever os módulos dinâmicos da emulsão (como também de misturas diluídas de polímeros) a partir do coeficiente de tensão interfacial e da distribuição dos tamanhos da gota. Este modelo tem sido

amplamente utilizado para determinar a tensão interfacial ou o tamanho das gotas nas emulsões [122-125]. Demonstrou-se que o raio volumétrico médio da gota ($R_{\bar{v}}$) pode ser utilizado em substituto ao R_i , desde que a razão entre o raio volumétrico médio (R_v) e o raio numérico médio (R_n) de uma emulsão seja inferior a dois [126]. A Equação 2.20 apresenta como é realizado o cálculo do raio volumétrico médio. Esta teoria é aplicável para baixas deformações e no intervalo de concentração onde tensões de escoamento não são geradas [127, 128].

$$R_{\bar{v}} = \frac{\sum_{i=1}^n (R\phi_i)}{\sum_{i=1}^n \phi_i} \quad (2.20)$$

A equação simplificada de Palierne tem sido utilizada para calcular as tensões interfaciais de blendas binárias ou para determinar o tamanho das gotas da fase dispersa. Essa equação também pode ser utilizada para determinar as propriedades viscoelásticas lineares da mistura.

Outra forma para realizar o cálculo da tensão interfacial é utilizando o tempo de relaxação interfacial. Misturas poliméricas que não possuem agentes de compatibilização, quando submetidas a ensaios reológicos na região de viscoelasticidade linear, apresentam uma elasticidade maior que a dos polímeros separadamente [112]. Esta maior elasticidade pode ser identificada, em muitos casos, pela existência de um platô secundário na curva do módulo de armazenamento (G') em baixas frequências. A verificação do platô depende da natureza da mistura: razão de viscosidade, tensão interfacial e composição da mesma. O platô está associado ao tempo de relaxação interfacial da mistura (τ). Para tanto é necessário que seja possível verificar um platô na curva experimental do módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear. O valor do módulo de armazenamento no platô, G'_p , pode ser determinado pela Equação 2.21 e o tempo de relaxação interfacial, τ , pela Equação 2.22 baseada no modelo de emulsão de Palierne:

$$G'_p = 20 \frac{\nu_{12}}{R_{\bar{v}}} \frac{\phi_i}{[2\lambda+3-2\phi_i(\lambda-1)]} \quad (2.21)$$

$$\tau = \frac{R_{\bar{v}}\eta_m}{4\nu_{12}} \frac{(19\lambda+16)[2\lambda+3-2\phi_i(\lambda-1)]}{10(\lambda+1)-2\phi_i(5\lambda+2)} \quad (2.22)$$

Onde λ é a razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz. Para a utilização do tempo de relaxação interfacial nos cálculos de morfologia ou tensão interfacial é necessário utilizar o espectro de relaxação da mistura de polímeros ($H(\tau)$). Este espectro pode ser determinado utilizando o módulo de armazenamento ou o módulo de relaxação. Utilizando a aproximação de Tschoegle [129] $H(\tau)$ pode ser determinado.

$$H(\tau) = G' \left[\frac{d \log G'}{d \log \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \log G'}{d \log \omega} \right)^2 - \left(\frac{1}{4,606} \right) \frac{d^2 \log G'}{d (\log \omega)^2} \right]_{1/\omega = \tau/\sqrt{2}} \quad (2.23)$$

Combinando a Equação 2.23 com os módulos de relaxação e de armazenamento, o espectro de relaxação ponderado ($H(\tau)(\tau)$) é obtido em função do tempo de relaxação (τ). Para misturas de polímeros sem compatibilização é possível observar até três picos de relaxação: primeiro e segundo relativos a tempos de relaxação curtos correspondem aos polímeros da mistura e um terceiro pico relativo a tempos de relaxação (longos) referentes à interface como mostra a Figura 2.9. Em alguns casos são observados apenas dois picos de relaxação. Isto se deve aos tempos de relaxação dos polímeros das misturas serem muito próximos e, portanto, ficarem sobrepostos. Desta forma, o primeiro tempo de relaxação é referente aos polímeros da mistura que estão sobrepostos e o segundo referente à interface.

Mesmo com esta sobreposição ainda é possível calcular a tensão interfacial ou morfologia da blenda, pois ela não influencia no tempo de relaxação da interface que é mais longo. Quanto maior o tempo de relaxação da interface maiores serão as gotas ou menor será a tensão interfacial ou os dois ao mesmo tempo [130].

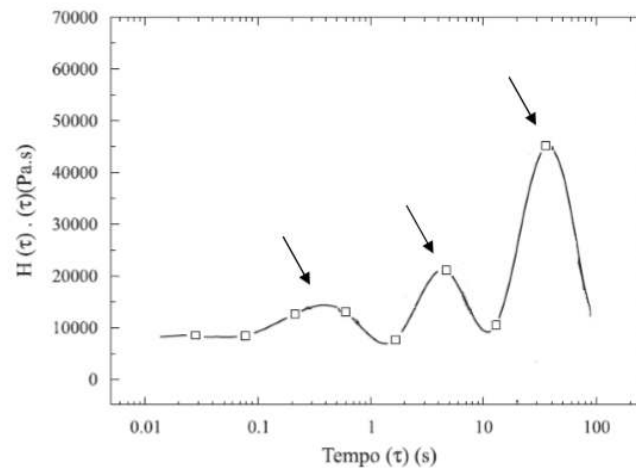


Figura 2.9 – Espectro de relaxação ponderado para blendagem PP/HDPE adaptado da referência [131].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.7 Materiais

Neste trabalho foram utilizados apenas um tipo de cada polímero que compõe as blendas produzidas. O PCL – Capa 6500 e o EVA – EVA BT 3019-PE utilizados são produtos comerciais da Perstorp e da Braskem, respectivamente. O PVB é o resíduo advindo do processo de fabricação de vidros laminados e se trata de um produto fornecido pela Kuraray de acordo com as informações do fornecedor. O PVB utilizado nesta indústria possui formulação típica igual à [31]:

vinil butiral > 80%; 18% < álcool vinílico < 20%; acetato de vinila < 4%.

O PVB originalmente em filme, foi triturado em moinho de faca gerando flocos para poderem ser utilizados no processo de extrusão. A fração mássica de plastificante de 9,5% existente no PVB foi medida por extração Soxhlet após a trituração e secagem do mesmo por 24h à 60°C. A Tabela 3.1 apresenta as principais características dos produtos comerciais utilizados.

Tabela 3.1 – Propriedades dos polímeros comerciais utilizados neste trabalho.

Propriedade	Capa 6500	EVA BT 3019-PE
Índice de fluidez (g/10min)*	30	2,5
Fração de Acetato de vinila (%)	-	19,0
Dureza (Shore A / D)	- / 47	90 / 30
Temperatura de fusão (°C)	60	86

*Ensaio realizado à 190°C com 2,16kg.

3.8 Blendas utilizadas

O planejamento de experimentos para determinar as composições das blendas a serem utilizados neste trabalho foi o DOE (*Design of Experiment*) proposto por Taguchi. Este formato diminui a quantidade de formulações necessárias em relação a um estudo estatístico fatorial convencional economizando tempo e custos de ensaios.

Foram geradas nove formulações das blendas propostas (fatores controle C1: % de PCL e C2: razão entre PVB/EVA). Além destas nove formulações, foi adicionada uma décima, possibilitando avaliar as três blendas binárias possíveis. A Tabela 3.2 mostra a composição de cada formulação que foi utilizada no

estudo. As primeiras nove formulações foram produzidas utilizando-se uma extrusora de dupla rosca da marca Coperion e temperatura máxima de processo de 140°C. Apenas a formulação 10 foi preparada em reômetro de torque QC PolyLab da Haake na mesma temperatura de processo da extrusão à 150RPM por 2min. Nesta formulação foi utilizada a fração de 75% de EVA e 25% de PVB esperando-se facilitar o processamento (PVB mais viscoso que o EVA) e a medida de tensão interfacial. Esta forma de processamento foi necessária, pois a rosca da extrusora utilizada possui altos níveis de cisalhamento e a mistura EVA/PVB possui alta viscosidade ocasionando em uma degradação da blenda quando extrudada nesse perfil de rosca. Também foram realizadas avaliações dos materiais puros injetados sem processamento prévio para embasar as avaliações relacionadas às modificações de propriedades de interesse das blends.

Tabela 3.2 – Composição das formulações utilizadas.

Formulações	% em massa		
	PCL	PVB	EVA
1	75	25	-
2	75	12,5	12,5
3	75	-	25
4	67	-	33
5	67	33	-
6	67	16,5	16,5
7	50	25	25
8	50	-	50
9	50	50	-
10*	-	25	75

*Formulação produzida por reometria de torque.

3.9 Métodos

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das etapas do trabalho. Nela podem ser verificados os ensaios e suas funções dentro dos estudos que foram realizados. As seções seguintes descrevem com mais detalhes os ensaios que foram realizados.

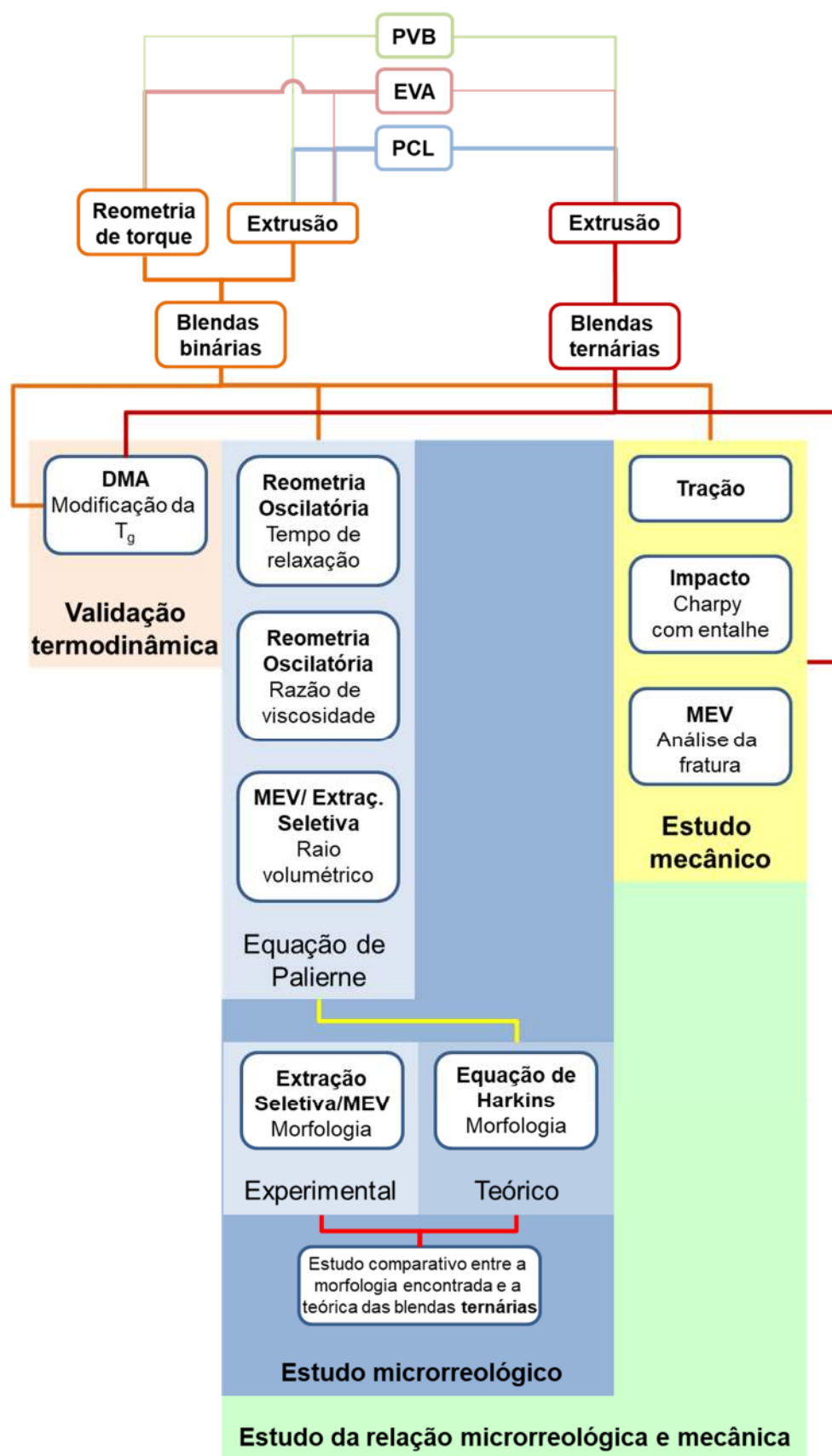


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas previstas no projeto.

Como pode ser verificado no fluxograma, foram realizados quatro estudos: validação teórica termodinâmica (laranja), microreológico (azul), mecânico (amarelo) e a relação microreológica e mecânica (verde).

Desta forma, foram necessários, para a validação dos resultados teóricos termodinâmicos, ensaios de DMA em todas as formulações e polímeros puros com o intuito de verificar a existência de variações das temperaturas de transição vítrea (T_g) e conseqüentemente interação entre os polímeros utilizados.

Para estudo microreológico foram necessários os ensaios de reometria capilar (apenas polímeros puros – razão de viscosidade), de reometria oscilatória (polímeros puros e blendas – comportamento reológico) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com e sem extração seletiva (apenas blendas – raio das gotas dispersas e morfologia) para obtenção de dados para serem utilizados na equação de Palierne (tensão interfacial) e de Harkins (coeficientes de dispersão). Após esta etapa, era previsto a realização da comparação entre os resultados obtidos das morfologias das blendas ternárias realizadas por MEV com os resultados teóricos dos coeficientes de dispersão pela equação de Harkins.

No quarto estudo foram verificadas as propriedades mecânicas de cada formulação proposta e a dos polímeros puros. Os ensaios propostos foram: tração e impacto Charpy com entalhe.

Finalmente, no quarto estudo foi realizada uma comparação entre as morfologias encontradas em cada formulação e suas respectivas propriedades mecânicas. Com este estudo espera-se ser possível que, ao selecionar uma formulação, sua morfologia e conseqüentemente as propriedades mecânicas estudadas possam ser, ao menos de forma aproximada, previstas.

3.9.1 Moldagem por Injeção

Para a realização dos ensaios mecânicos e termomecânicos foi necessário injetar corpos de prova. Os corpos de prova foram moldados por injeção em uma injetora modelo Plus 35 da marca Battenfeld. As condições das injeções seguiram o estipulado em cada norma específica de ensaio com temperatura de injeção de 140°C e molde a temperatura ambiente. Durante a injeção dos corpos de prova o tempo de resfriamento e temperatura do molde

não foram controlados devido à falta de sistema de refrigeração. As injeções foram realizadas com o molde na temperatura ambiente (25°C), mas foram injetadas várias amostras em sequência e, para algumas amostras, a temperatura do molde estava acima da temperatura ambiente.

3.9.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Estes ensaios foram realizados para avaliar se os resultados teóricos obtidos pelos cálculos termodinâmicos estão de acordo com a prática. Os ensaios foram realizados em todas as formulações com o intuito de verificar a ocorrência de variação das temperaturas de transição vítreas (T_g) de cada componente na mistura. A variação da T_g é um indício de interação entre os componentes. As condições de ensaio foram: posicionamento da amostra em *single cantilever*, amplitude de deformação de 25 μm , frequência de 1 Hz e varredura de temperatura entre -120°C até 75°C com taxa de 2°C/min. Os ensaios foram realizados em um DMA da TA *Instruments* modelo Q800.

3.9.3 Reometria oscilatória

Para o estudo microrreológico utilizando a equação de Palierne os comportamentos de viscoelasticidade linear das blendas binárias foram caracterizados. Estas caracterizações foram realizadas por ensaios em um reômetro oscilatória de placas paralelas modelo AR-G2 da marca TA *Instruments*. Os corpos de prova foram gerados no próprio equipamento com a utilização dos grânulos das amostras e tomando-se cuidado para a não formação de bolhas.

Os corpos de prova foram inicialmente submetidos ao ensaio de varredura de tensão (*stress sweep*), a fim de determinar a região de viscoelasticidade linear em uma frequência fixa. Os ensaios foram realizados com placas paralelas de 25 mm de diâmetro, com distância entre as placas de 1,0 mm, a 140 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Foi utilizada a frequência de oscilação de 1rad.s⁻¹ e tensão entre 10 e 1000 Pa. Com estes ensaios foi possível determinar a região viscoelástica linear das matérias primas e das blendas.

Após a determinação da região de viscoelasticidade linear, foram realizados ensaios para verificar a estabilidade estrutural e morfológica das amostras ao longo do tempo (*time sweep*). Estes ensaios foram realizados, pois o ensaio de varredura de frequência necessita de períodos longos na temperatura de interesse para ser realizado. Foi utilizada uma deformação de 1% (a deformação em 1% estava contida na região de viscoelasticidade linear de todas as amostras nos ensaios iniciais de *strain sweep*) com frequência de $1\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ por um período de 90min.

Verificou-se a manutenção das propriedades durante o período de 90min, que é o tempo aproximado do ensaio de varredura de frequências. Sendo assim, foram realizados os ensaios de varredura de frequência (*frequency sweep*) e considerou-se que durante o tempo do teste não ocorreram mudanças morfológicas ou degradação nos materiais. Foi utilizada a mesma configuração do equipamento, mas com varredura de frequência entre $0,01$ e $500\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Após estes ensaios, as amostras de blendas foram cuidadosamente retiradas do reômetro com o auxílio de uma espátula e resfriadas em água gelada para posterior avaliação da morfologia por MEV.

3.9.4 Reometria capilar

No estudo microrreológico é necessário à determinação da razão de viscosidades entre os materiais da mistura, sendo que as curvas de viscosidade em função das taxas de cisalhamento foram determinadas por reometria capilar. Este ensaio também foi realizado para identificar a melhor temperatura de processamento, visto que quanto mais próxima de 1 a razão de viscosidade maior a possibilidade de dispersão das partículas na matriz [106] em fluxo cisalhante. Para obter estes resultados foram realizadas reometrias capilares para cada um dos três polímeros utilizados neste estudo. Nos experimentos foram empregadas taxas de cisalhamento entre 100 e 15.000 s^{-1} a 110 , 130 , 140 , 150 e 170°C . A razão L/D (comprimento pelo diâmetro do capilar) utilizada nos ensaios é de 20 com D igual a 1 mm . No tratamento dos dados, a correção de Rabinowitsch foi aplicada para ajustar o desvio do comportamento Newtoniano

das amostras. O equipamento utilizado foi um reômetro capilar Rheograph 25 da marca Göttfert.

O mesmo equipamento foi utilizado para avaliar a densidade do fundido na temperatura de 140°C para posterior cálculo da fração volumétrica de cada componente. O volume do capilar do equipamento à uma altura específica foi determinada. Após a descida do pistão, foram geradas amostras extrudadas que foram pesadas. Com estes dois dados (volume do pistão e massa do filamento extrudado) a densidade do fundido foi calculada. A fração volumétrica é um dos parâmetros da equação de Palierne.

3.9.5 Extração seletiva e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de blenda com PVB foram analisadas sem e com extração seletiva do PVB. Estas análises foram utilizadas para verificar diferenças de morfologia entre as amostras injetadas (termicamente instáveis) e a morfologia dos corpos de prova da reometria oscilatória (termicamente estáveis).

O estudo microrreológico utilizando a equação de Palierne (Equação 2.18) necessita do raio volumétrico médio das fases dispersas nas blends binárias. A partir de corpos de prova obtidos após o ensaio de reometria oscilatória de varredura de frequência, as amostras foram crio-fraturadas. Para obter contraste suficiente para as medidas de raio da fase dispersa nas imagens de MEV, o PVB foi extraído. Sua extração foi realizada utilizando metanol PA à temperatura ambiente por 24h para as amostras injetadas e 72h para as amostras de reometria oscilatória e as amostras injetadas das blends 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA e 50%PCL/50%PVB. Para a análise de raio do EVA quando em fase dispersa não foi necessária sua extração, pois a mesma se apresentou bem distinta da matriz.

Com as micrografias, foi possível quantificar a fase dispersa de cada amostra, obtendo-se os raios numéricos médios (R_n) e os raios volumétricos médios (R_v) das partículas das fases dispersas.

Os ensaios de MEV também foram realizados nas blends ternárias após a extração seletiva do PVB para caracterizar as morfologias de cada formulação.

Esta etapa foi realizada com o intuito de comparação entre as morfologias teóricas da equação de Harkins (Equação 2.13) e as morfologias encontradas.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta LX 400 marca FEI, foi utilizado para realizar os ensaios das amostras injetadas e fraturadas e o modelo Inspect S50 marca FEI foi utilizado nas amostras fraturadas após ensaio de reometria oscilatória e as amostras injetadas das blendas 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA e 50%PCL/50%PVB. Foram utilizados dois equipamentos devido a impossibilidade de agendamento dos ensaios para a segunda etapa de análises no equipamento Quanta LX 400.

3.9.6 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados para o estudo das propriedades mecânicas dos materiais puros e das blendas. Eles foram realizados em um equipamento da marca Instron, modelo 5900R com vídeo extensômetro e célula de carga de 5.000N à 50mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ISO 527 na temperatura ambiente (23°C) em 5 corpos de prova injetados tipo 1BA previstos na mesma norma. Com os resultados destes ensaios foi possível verificar o módulo de elasticidade em tração e a tensão de escoamento das diferentes composições. Foram levadas em consideração apenas estas duas propriedades em tração, pois são as mais relevantes para a aplicação do material.

3.9.7 Ensaio de impacto Charpy com entalhe

Foram realizados ensaios de Impacto Charpy para o estudo das propriedades mecânicas das blendas. Estes ensaios foram realizados com entalhe à temperatura ambiente (23°C) em 10 corpos de prova. Os ensaios tiveram como intuito verificar a capacidade de modificação de impacto do PVB, EVA e PVB/EVA utilizados. Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca Ceast de acordo com a norma ISO 179.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo teórico de solubilidade

O PVB é um terpolímero e o PCL um homopolímero, como pode ser verificado na Figura 4.1. Para o estudo teórico de solubilidade, primeiramente foi calculado o parâmetro de solubilidade para cada mero. Estes valores foram utilizados para verificar a afinidade (cálculo do χ) entre o PCL e dos meros do PVB. Desta forma, foi verificado se homopolímeros formados por cada mero do PVB possuem afinidade com o PCL.

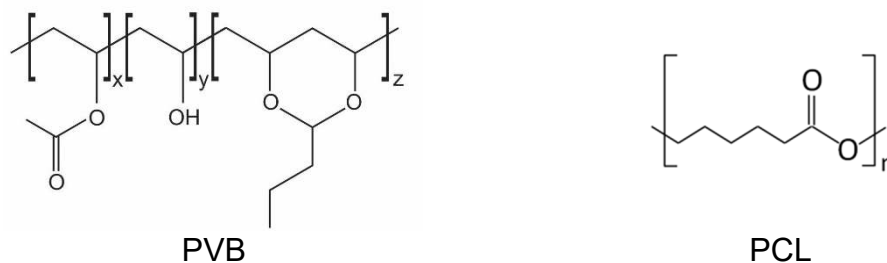
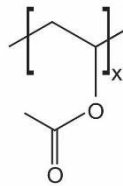
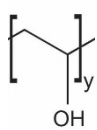
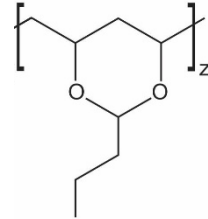
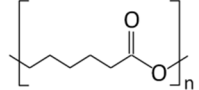


Figura 4.1 – Estrutura molecular do PVB e do PCL.

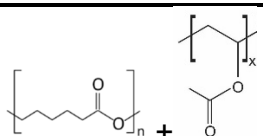
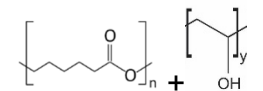
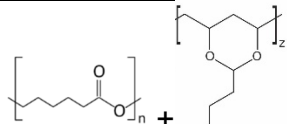
Para o cálculo do parâmetro de solubilidade (Equação 2.10) de cada mero da mistura proposta foi utilizado os seus respectivos valores de E_{coh} e V . Estes valores foram obtidos pela soma das contribuições de cada grupo químico existente no mero (Tabela 2.1). Os cálculos podem ser verificados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Cálculo do parâmetro de solubilidade dos mero do PVB e do PCL.

Grupo				
	Acetato de vinila	Álcool vinílico	Vinil Butiral	ϵ -caprolactona
E_{coh} (J/mol)				
-CH ₃	1 x 9.640	-	1 x 9.640	-
-CH ₂	1 x 4.190	1 x 4.190	4 x 4.190	5 x 4.190
>CH-	1 x 420	1 x 420	3 x 420	-
-O-	-	-	2 x 6.290	-
-OH	-	1 x 29.800	-	-
-COO-	1 x 3.410	-	-	1 x 3.410
Soma	17.660	34.410	40.240	24.360
V (cm ³ /mol)				
-CH ₃	1 x 33,5	-	1 x 33,5	-
-CH ₂	1 x 16,1	1 x 16,1	4 x 16,1	5 x 16,1
>CH-	1 x -1,0	1 x -1,0	3 x -1,0	-
-O-	-	-	2 x 3,8	-
-OH	-	1 x 10,0	-	-
-COO-	1 x 18,0	-	-	1 x 18,0
Soma	66,6	25,1	102,5	98,5
δ (J/cm ³) ^{1/2}				
	$\left(\frac{17.660}{66,6}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{34.410}{25,1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{40.240}{102,5}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{24.360}{98,5}\right)^{1/2}$
	= 16,28	= 37,03	= 19,81	= 15,73

Com os valores dos parâmetros de solubilidade, foram calculados os parâmetros de interação de Flory-Huggins (χ) utilizando a Equação 2.8 para as misturas de cada mero do PVB (soluto) com o do PCL (solvente). Estes cálculos podem ser verificados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Cálculo dos parâmetros de interação de Flory-Huggins da mistura de cada mero do PVB (soluto) com o do PCL (solvente).

Mistura dos meros	Calculo do χ
	$\chi = 0,34 + \frac{98,5}{8,314x298} (15,73 - 16,28)^2 = 0,35$
	$\chi = 0,34 + \frac{98,5}{8,314x298} (15,73 - 37,03)^2 = 18,38$
	$\chi = 0,34 + \frac{98,5}{8,314x298} (15,73 - 19,81)^2 = 1,00$

Dos resultados apresentados na Tabela 4.2 é possível inferir que, teoricamente, o mero acetato de vinila pertencente ao PVB possui afinidade com o mero do PCL, pois o valor do χ calculado é inferior a 0,5. O mero Vinil Butiral possui uma pequena afinidade devido ao valor χ igual a 1. Já o mero de álcool vinílico não possui afinidade com PCL devido ao alto valor do χ calculado. Desta forma, é possível inferir que o PVB possui possibilidade teórica de formar uma blenda miscível com PCL de acordo com os valores de χ . Esta miscibilidade, no entanto, também irá depender das frações de cada um dos três meros existentes no PVB.

Desta forma, utilizando a teoria do cálculo do parâmetro de interação efetivo (B) [83], foi calculado, para todas as variações de formulação possíveis dos três meros do PVB, o valor de B da mistura do PVB com o PCL. O gráfico da Figura 4.2 apresenta o resultado dos cálculos.

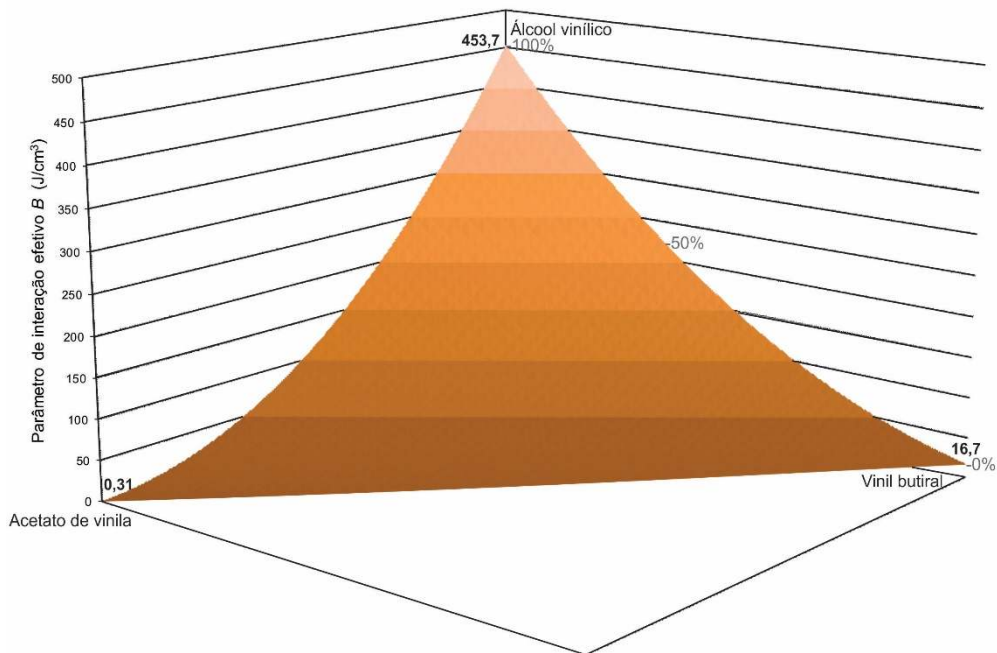


Figura 4.2 – Gráfico dos parâmetros de interação para diferentes frações dos meros do PVB quando misturado com o PCL.

O menor valor encontrado para o B foi $0,31\text{J/cm}^3$ com a formulação de 100% do mero acetato de vinila. O maior valor encontrado foi de $453,68\text{J/cm}^3$ para a formulação de 100% de álcool vinílico. O valor de B para uma formulação com 100% de vinil Butiral foi de $16,71\text{J/cm}^3$, o que é um valor relativamente baixo. Desta forma, a maior chance de se conseguir uma blenda com maior afinidade com o PCL será uma mistura com um PVB com a maior quantidade possível de acetato de vinila e a menor quantidade possível de álcool vinílico. Neste trabalho foi utilizado o PVB comercial da indústria de vidros laminados.

Com a variação da composição dos meros no PVB, nas faixas de composição desse tipo de filme da indústria de vidros laminados, a variação do B está entre $44,9$ e $60,9\text{J/cm}^3$. A Tabela 4.3 apresenta as formulações e os valores de B para estas formulações de PVB utilizados na indústria.

Tabela 4.3 – Formulações e valores de B para a faixa de formulação do PVB da indústria de vidro laminado.

Álcool vinílico φ'_1	Acetato de vinila φ'_2	Vinil Butiral φ'_3	B (J/cm ³)
0,22	0,02	0,76	60,90
0,20	0,04	0,76	54,60
0,20	0,02	0,78	55,64
0,18	0,04	0,78	49,63
0,18	0,02	0,80	50,63
0,16	0,04	0,80	44,90

Este mesmo estudo foi realizado para as misturas PCL/EVA e PVB/EVA. Para o cálculo de B da mistura PCL/EVA (homopolímero-copolímero) foi utilizado a equação:

$$B = B_{13}\varphi_1 + B_{23}\varphi_2 - (B_{12}\varphi_1\varphi_2) \quad (4.1)$$

Sendo φ_1 e φ_2 as frações volumétricas dos meros 1 e 2 pertencentes ao copolímero, B_{13} e B_{23} os parâmetros de interação binários de cada mero do copolímero com o homopolímero e B_{12} , o parâmetro de interação binário entre os meros do copolímero. O valor calculado de δ para o etileno foi de $16,13(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e o valor de χ do etileno com o PCL foi de $0,35\text{J}/\text{cm}^3$. Os valores de χ tanto para o etileno quanto para o acetato de vinila são baixos demonstrando que existe possibilidade de miscibilidade entre o EVA e o PCL apenas considerando esses cálculos. Estes cálculos utilizados não levam em consideração a polaridade e configuração estrutural das moléculas. Os resultados devem ser analisados com cautela, pois a blenda PCL/EVA trata-se de uma mistura entre um polímero apolar com um polar. Isto é um impeditivo para a ocorrência de miscibilidade que não foi considerada nos cálculos acima.

Foram calculados, para todas as variações de formulação possíveis dos dois meros do EVA, os valores de B da mistura do EVA com o PCL. O gráfico da Figura 4.3 apresenta o resultado dos cálculos.

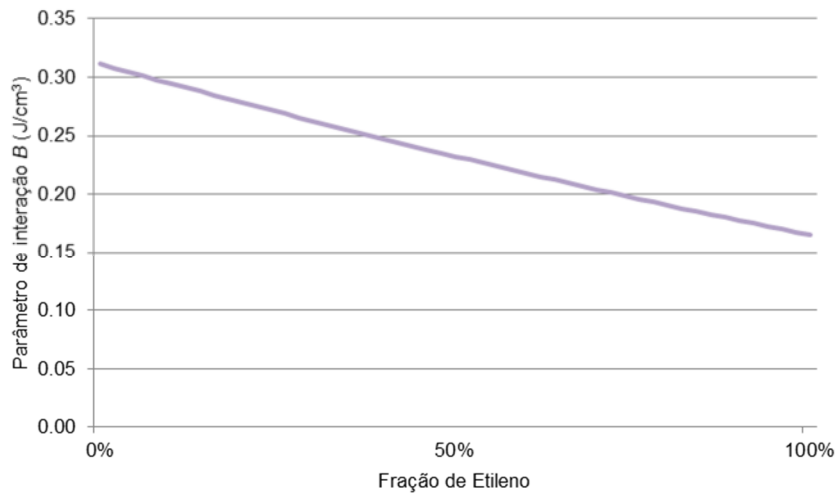


Figura 4.3 – Gráfico dos parâmetros de interação para diferentes frações dos meros do EVA quando misturado com PCL.

O menor valor encontrado para o B foi $0,16\text{J/cm}^3$ com a formulação de 100% do mero etileno. O maior valor encontrado foi de $0,31\text{J/cm}^3$ para a formulação de 100% de acetato de vinila. Desta forma, a maior chance de se conseguir uma blenda miscível, considerando apenas os cálculos, com o PCL será uma mistura de um EVA com a menor quantidade de acetato de vinila.

O EVA mais utilizado na indústria possui formulação típica com 18 a 40% de acetato de vinila. Quanto maior a quantidade de acetato de vinila menor será a temperatura de fusão do EVA. Como o produto final (órtese) tem como objetivo possuir temperatura de utilização superior ao dos produtos comerciais é necessário um balanço desta propriedade. EVA com 40% de acetato de vinila possui temperatura de fusão igual a 47°C [132]. Esta temperatura é inferior à temperatura de fusão do PCL. Sendo assim, foram eliminados os tipos que possuem temperatura de fusão abaixo do PCL para que a mistura possa gerar um produto com temperatura de utilização no mínimo igual ao dos produtos comerciais.

Com a variação da composição dos meros no EVA nas faixas industrialmente comerciais e com temperatura de fusão acima da do PCL a variação do B está entre $0,22$ e $0,18\text{J/cm}^3$. A Tabela 4.4 apresenta as formulações e os valores de B para alguns tipos de EVA.

Tabela 4.4 – Formulações e valores de B para a faixa de EVA comercial.

Acetato de vinila φ'_1	Temperatura de Fusão °C	B (J/cm ³)
0,32	63	0,21
0,28	70	0,20
0,25	74	0,19
0,18	73	0,18
0,15	85	0,18
0,12	95	0,18

Para o cálculo de B da mistura PVB/EVA (terpolímero-copolímero) foi utilizada a equação:

$$B = (B_{14}\varphi_1 + B_{24}\varphi_2 + B_{34}\varphi_3)\varphi_4 + (B_{15}\varphi_1 + B_{25}\varphi_2 + B_{35}\varphi_3)\varphi_5 - (B_{12}\varphi_1\varphi_2 + B_{13}\varphi_1\varphi_3 + B_{23}\varphi_2\varphi_3 + B_{45}\varphi_4\varphi_5) \quad (4.2)$$

Sendo φ_1, φ_2 e φ_3 as frações volumétricas dos meros 1, 2 e 3 pertencentes ao terpolímero, φ_4 e φ_5 as frações volumétricas dos meros 1 e 2 pertencentes ao copolímero; B_{14}, B_{24} e B_{34} os parâmetros de interação binários de cada mero do terpolímero com o mero 1 do copolímero; B_{15}, B_{25} e B_{35} os parâmetros de interação binários de cada mero do terpolímero com o mero 2 do copolímero; B_{12}, B_{13} e B_{23} os parâmetros de interação binários entre os meros do terpolímero; e B_{45} o parâmetro de interação binário entre os meros do copolímero. Foram calculados os valores de χ para as doze combinações possíveis entre os monômeros do PVB e do EVA. Estes resultados podem ser observados na Tabela 4.5. Os valores altos de χ acima de 0,9 ocorrem quando o mero de álcool vinílico é avaliado. Desta forma, um PVB com menores quantidades de álcool vinílico tem maior possibilidade de gerar uma blenda miscível com o EVA.

Tabela 4.5 – Valores de χ para as combinações possíveis dos meros do PVB e do EVA.

Solvente	Soluto	χ (J/cm ³)
Álcool vinílico	Acetato de vinila	4,70
Álcool vinílico	Etileno	4,76
Acetato de vinila	Acetato de vinila	0,34
Acetato de vinila	Etileno	0,34
Vinil Butiral	Acetato de vinila	0,86
Vinil Butiral	Etileno	0,90
Acetato de vinila	Álcool vinílico	11,91
Acetato de vinila	Vinil Butiral	0,67
Etileno	Álcool vinílico	6,01
Etileno	Acetato de vinila	0,34
Etileno	Vinil Butiral	0,52

Utilizando a Equação 4.2, foi calculado, para variações de formulação dos dois meros do EVA e dos três meros do PVB, o valor de B da mistura do EVA com o PVB. O gráfico da Figura 4.4 apresenta o resultado dos cálculos para a mistura do PVB e de um EVA com 19% de acetato de vinila em massa (fração volumétrica teórica de 13,5% de acetato de vinila).

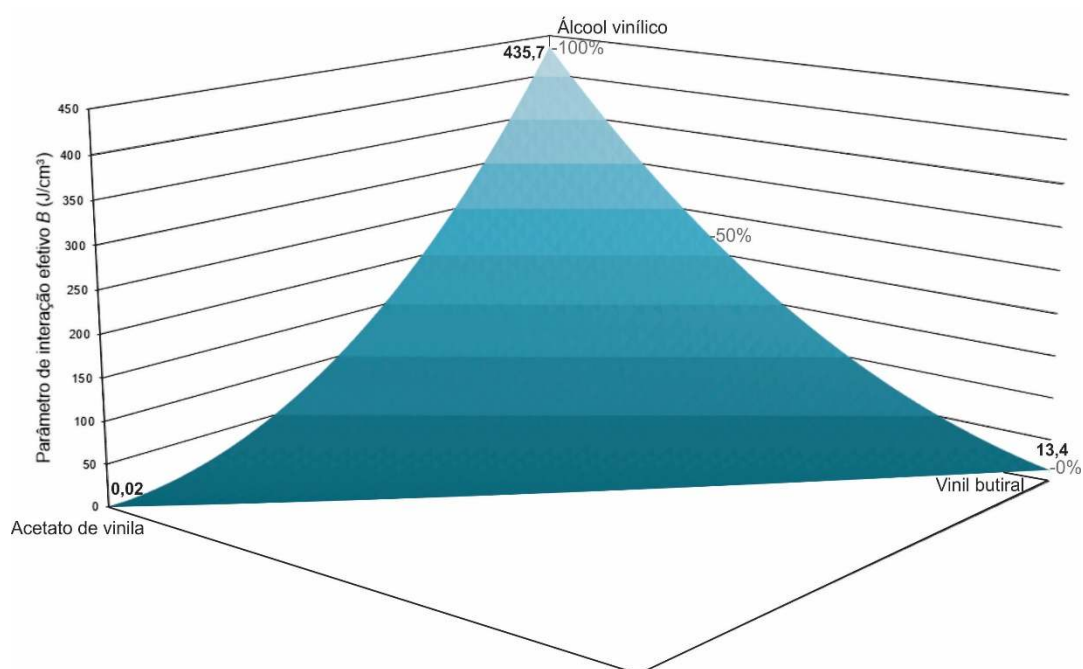


Figura 4.4 – Gráfico dos parâmetros de interação para diferentes frações dos meros do PVB quando misturado a um EVA com 19% em massa de acetato de vinila.

Utilizando um EVA com 19% de acetato de vinila em massa como exemplo na mistura com o PVB, o menor valor do parâmetro do B foi de $0,02\text{J}/\text{cm}^3$ para uma mistura com apenas acetato de vinila. O comportamento da mistura do PVB com o EVA em relação ao B é similar a mistura do PVB com o PCL. A Tabela 4.6 apresenta as formulações e os valores de B para formulações de PVB utilizados na indústria com o EVA contendo 19% de acetato de vinila.

Tabela 4.6 – Formulações e valores de B para a mistura do EVA com 19% de acetato de vinila com a faixa de formulação do PVB da indústria de vidro laminado.

Álcool vinílico φ'_1	Acetato de vinila φ'_2	Vinil Butiral φ'_3	B (J/cm^3)
0,22	0,02	0,76	54,41
0,20	0,04	0,76	48,46
0,20	0,02	0,78	49,45
0,18	0,04	0,78	43,79
0,18	0,02	0,80	44,73
0,16	0,04	0,80	39,35

Com estes resultados termodinâmicos é possível inferir que as condições mais favoráveis para uma maior afinidade entre os polímeros utilizados na blenda ternária é utilizar um PVB com alto teor de acetato de vinila e baixo teor de álcool vinílico e um EVA com alto teor de etileno. Como existem outros fatores que devem ser levados em conta para o projeto do produto, como PVB advindo da indústria de vidros laminados para redução de custos, memória de forma e temperatura de utilização, as formulações não foram realizadas fixando-se como premissas apenas os resultados termodinâmicos teóricos. No entanto, o estudo termodinâmico foi importante para verificar que os componentes selecionados possuem uma certa afinidade validando esta seleção de fases dispersas. Sendo que o controle de uma possível miscibilidade, caso ela exista, pode ser realizado com o aumento e/ou redução da fração de comonômeros específicos.

Como além da termodinâmica outros fatores foram levados em consideração os copolímeros utilizados nas formulações desta tese foram o resíduo de PVB da indústria de vidros laminados e um EVA com 19% de VA. Este PVB foi selecionado devido à redução de custos do produto final e sua

composição possui vinil butiral > 80%; 18% < álcool vinílico < 20%; acetato de vinila < 4%. Esse grade de EVA foi selecionado devido à relativa alta temperatura de fusão, ao baixo valor de B e uma maior elasticidade (contribui para a memória de forma) visto que teores de VA abaixo de 19% possuem o mesmo valor de B .

4.2 Reometria capilar

Foi realizado um estudo do comportamento reológico utilizando reometria capilar dos três polímeros puros utilizados nas formulações propostas. Foram utilizadas as temperaturas 110, 130, 140, 150 e 170°C com taxa de cisalhamento variando entre 100 e 15.000s⁻¹. Este estudo foi realizado para encontrar o menor valor de razão de viscosidade entre o PCL/PVB e entre o PCL/EVA. Quanto mais próximo de 1 a razão de viscosidade maior é a possibilidade de se obter uma mistura com partículas pequenas e bem distribuídas em fluxo cisalhante [106]. Este tipo de microestrutura pode levar a um aumento da resistência mecânica em tração, flexão e impacto como também melhorar as propriedades térmicas como temperatura de deflexão térmica (no caso do produto, temperatura de utilização). Desta forma, o material pode possuir uma maior homogeneidade em relação às propriedades de interesse.

Os resultados dos ensaios de reometria capilar para os três polímeros podem ser verificados na Figura 4.5. A Figura 4.6 apresenta os resultados do estudo da razão de viscosidade entre o PCL/PVB e entre o PCL/EVA. Como pode ser verificada a mistura PCL/PVB possui o menor valor de razão de viscosidade em 140°C para quase toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada. Já a mistura PCL/EVA possui uma variação da menor razão de viscosidade dependente da temperatura e da taxa de cisalhamento.

Na Figura 4.6 é possível verificar que, na faixa de taxa de viscosidade em torno de 1.000s⁻¹, ocorre uma inflexão na curva de razão de viscosidade tanto para a PCL/PVB quanto PCL/EVA. Como pode ser verificado na Figura 4.7, nesta faixa de taxa de cisalhamento ocorre o cruzamento entre as curvas de viscosidade. Esta inflexão da curva de razão de viscosidade ocorre devido a este cruzamento das curvas de viscosidade. Este cruzamento reduz a taxa em que a razão de viscosidade estava se alterando com o aumento da taxa de

cisalhamento, gerando esta inflexão. Outro fator que contribui para a inflexão é a utilização da interpolação entre pontos para realizar os cálculos de razão de viscosidade. Devido à interpolação ser linear, ela não reflete com precisão a variação da razão de viscosidade entre dois pontos obtidos no ensaio.

Na faixa em que a taxa de cisalhamento é a aplicada durante o processamento de extrusão rosca dupla (em torno de 1.000s^{-1}) e injeção (em torno de 5.000 s^{-1}) as razões de viscosidades em diferentes temperaturas são muito próximas. Portanto, não existem diferenças significativas para a dispersão e quebra de partículas da mistura PCL/EVA com a variação da temperatura durante o processamento em extrusora rosca dupla ou injeção, nas temperaturas estudadas.

Com este resultado foi possível selecionar a melhor temperatura teórica para a realização do processamento que foi de 140°C . Esta temperatura foi selecionada baseada na razão de viscosidade mais próxima de 1, existente entre os polímeros da mistura. Este fator pode gerar a melhor dispersão e menores tamanhos de partículas das fases dispersas (PVB e EVA) na matriz (PCL).

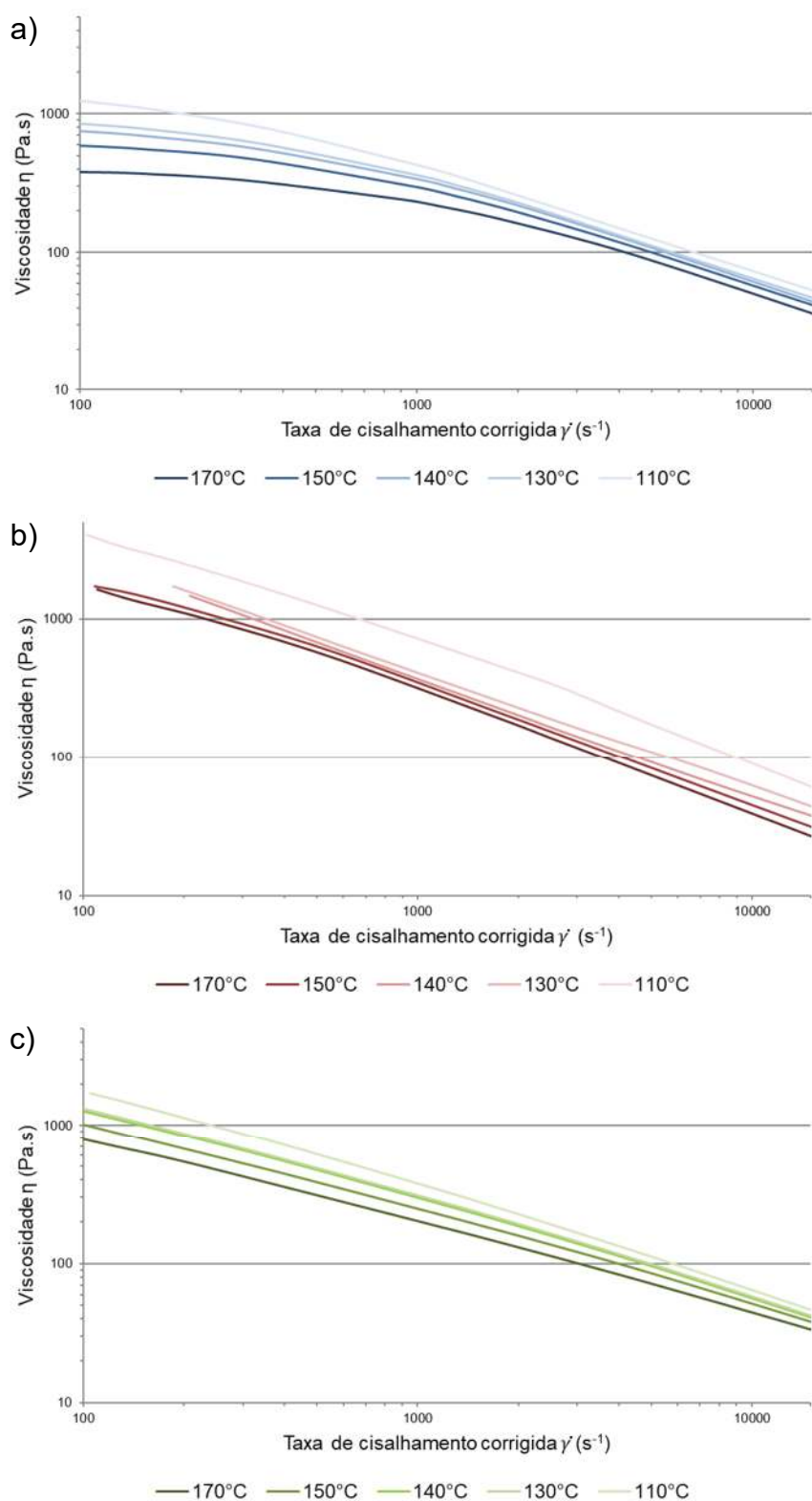


Figura 4.5 – Resultados dos ensaios de reometria capilar do a)PCL, b)PVB e c)EVA.

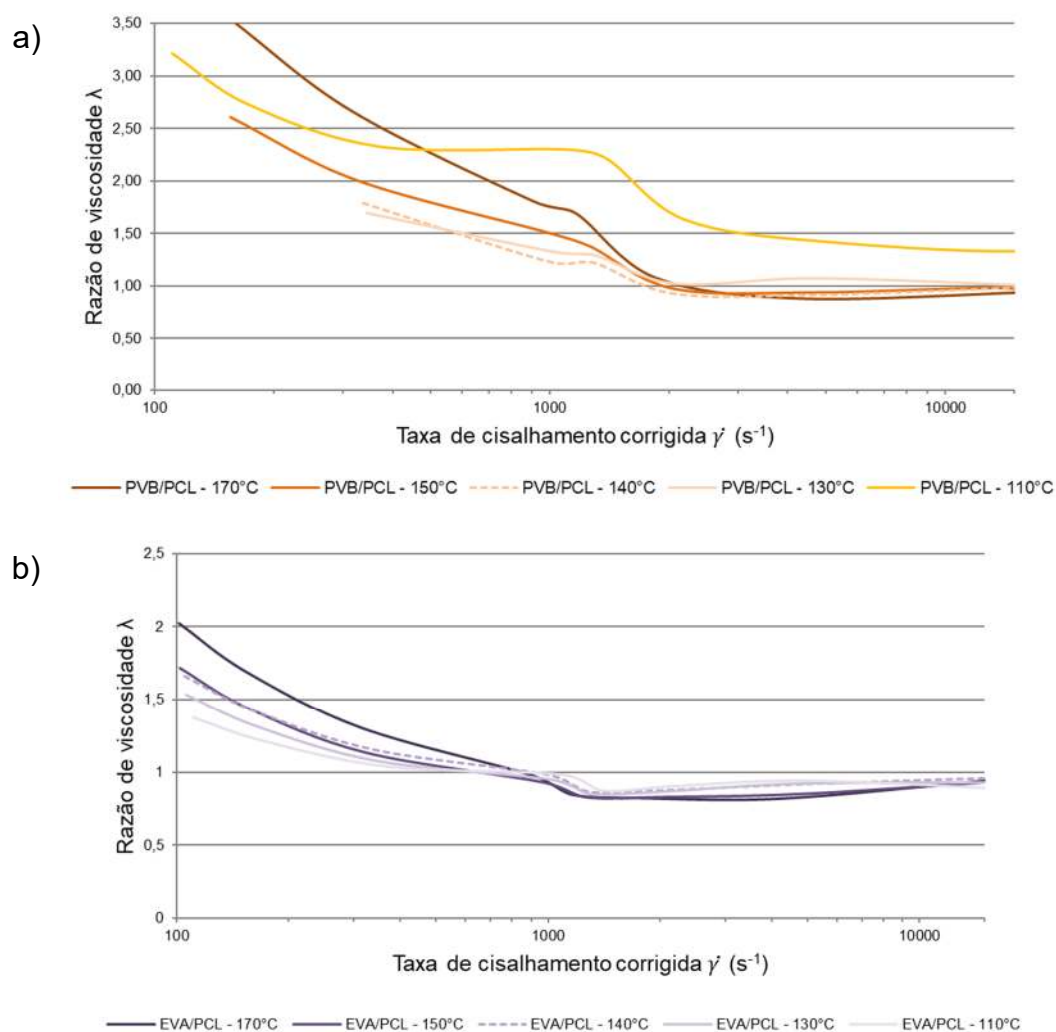


Figura 4.6 – Resultado do estudo de razão de viscosidade entre a) PCL/PVB e entre b) PCL/EVA sendo o PCL a matriz.

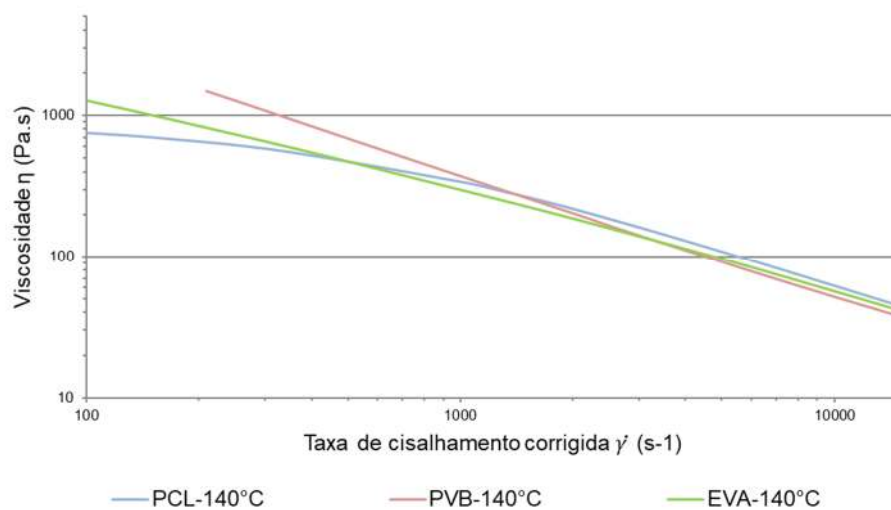


Figura 4.7 – Resultados sobrepostos dos ensaios de reometria capilar do PCL, PVB e EVA à 140°C.

Também foram avaliadas as densidades do fundido dos polímeros puros para serem utilizados na equação de Palierne (fração volumétrica). A Tabela 4.7 apresenta os resultados de densidade do fundido à 140°C para os polímeros puros.

Tabela 4.7 – Densidade do fundido à 140°C dos polímeros puros.

Polímero	ρ (g/cm ³) à 140°C
PCL	1,026
PVB	1,010
EVA	0,852

4.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A Tabela 4.8 apresenta as temperaturas de transição vítrea obtidas pelo pico máximo da curva de $\tan \delta$ (amortecimento mecânico) para as formulações testadas. A Figura 4.9 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') obtidas para as mesmas formulações.

Tabela 4.8 – Resultados da temperatura de transição vítrea (T_g) das formulações propostas.

Fórmula	% em massa			T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
	PCL	PVB	EVA		
1	75	25	-	-48	50
5	67	33	-	-48	45
9	50	50	-	-48	38
3	75	-	25	-48	-24
4	67	-	33	-47	-20
8	50	-	50	-47	-17
2	75	12,5	12,5	-38	57
6	67	16,5	16,5	-37	53
7	50	25	25	-38	48

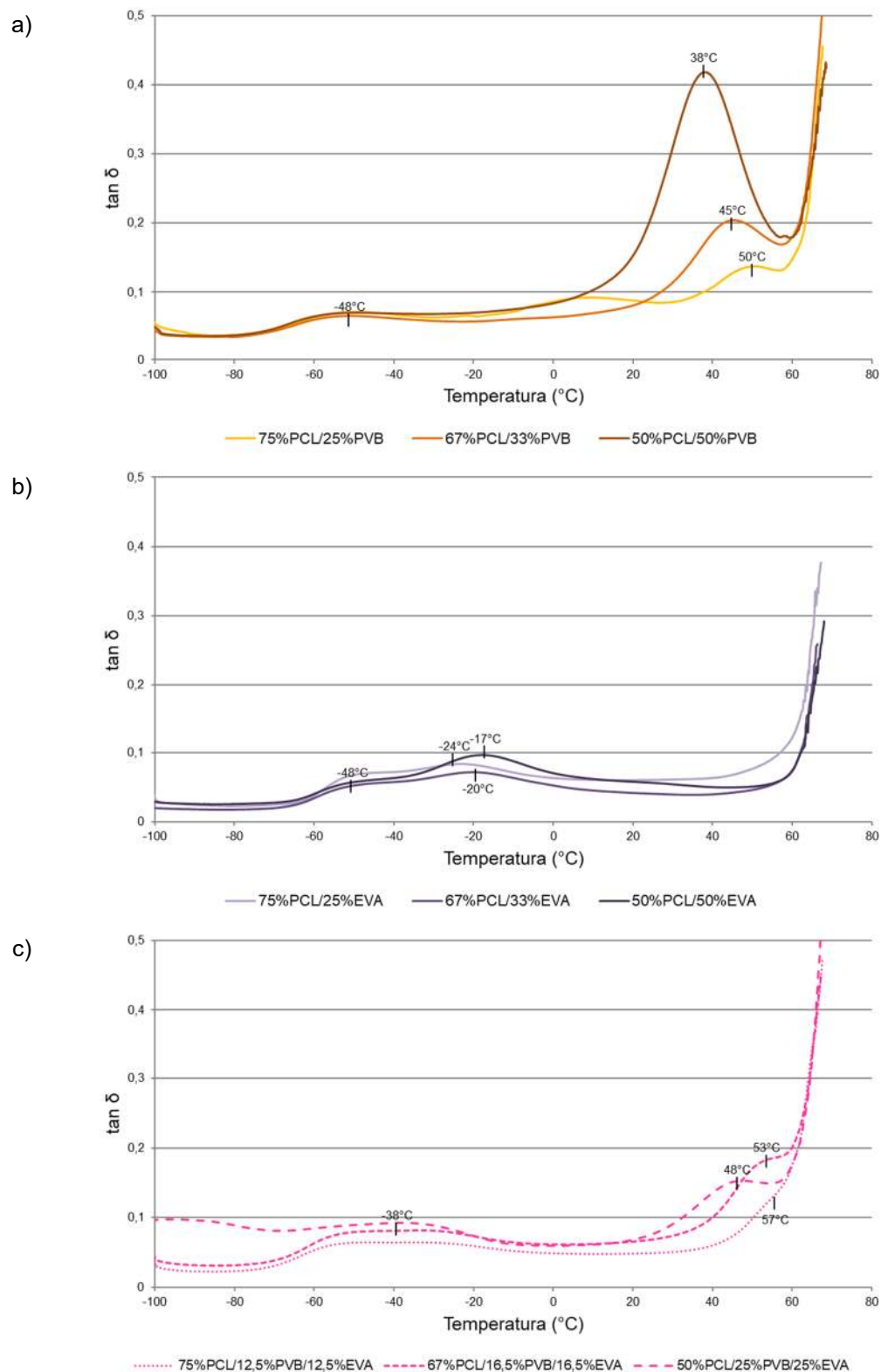


Figura 4.8 – Resultados de $\tan \delta$ obtidas por ensaios de DMA para as formulações propostas. a) formulações PCL/PVB; b) formulações PCL/EVA; c) formulações PCL/PVB/EVA.

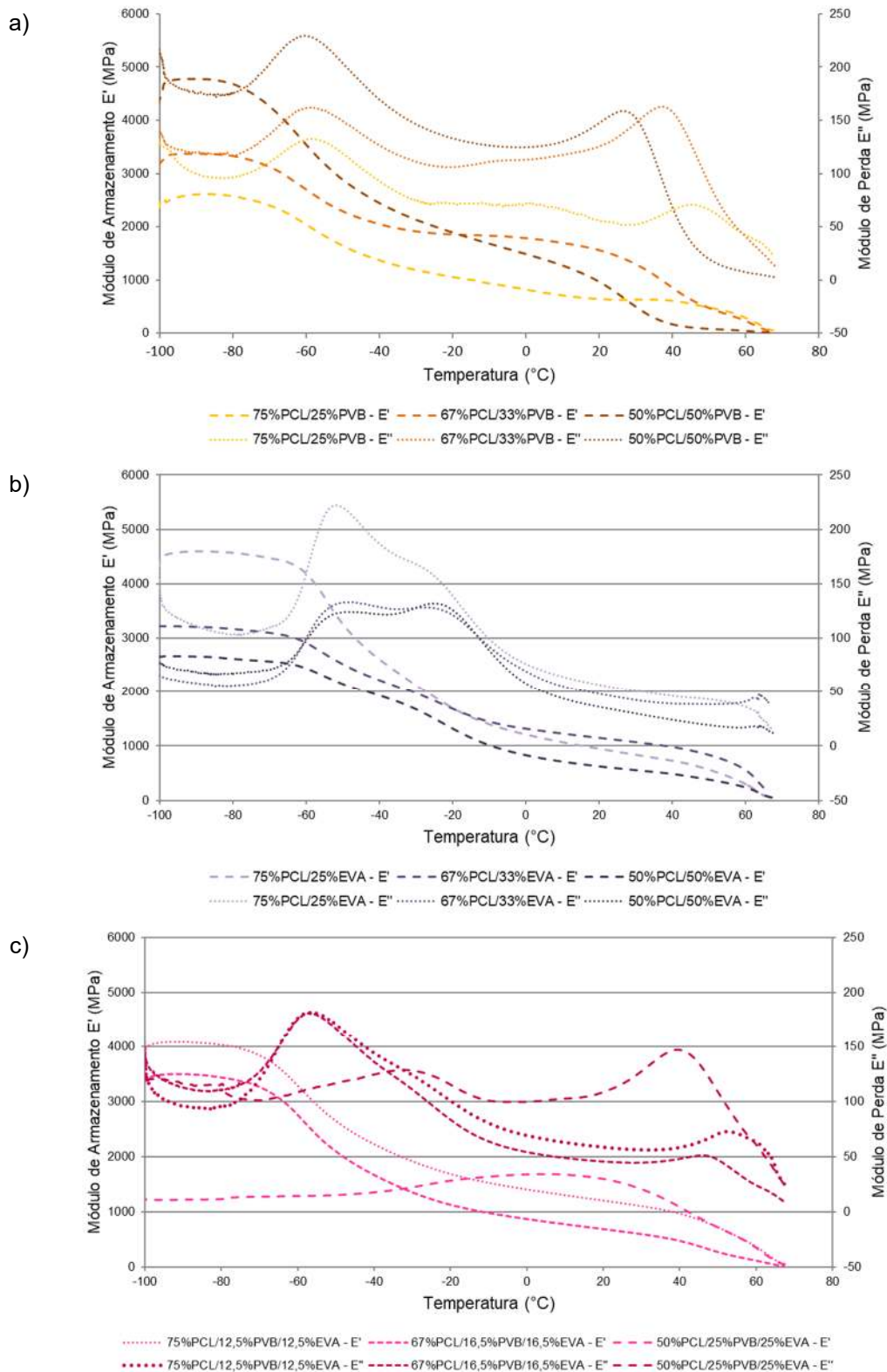


Figura 4.9 – Resultados de E' e E'' obtidos por ensaios de DMA para as formulações propostas. a) formulações PCL/PVB; b) formulações PCL/EVA; c) formulações PCL/PVB/EVA.

Os resultados demonstram que a blenda PCL/PVB com alta quantidade de PVB ($\geq 25\%$ em massa) não apresenta miscibilidade visto que os resultados de DMA das blendas 75%PCL/25%PVB, 67%PCL/33%PVB e 50%PCL/50%PVB apresentam um pico muito claro em temperaturas entre 40 e 50°C referente à T_g do PVB e outra em -48°C referente à T_g do PCL (Figura 4.8 (a)). Pode ser observado que com o aumento da quantidade de PVB ocorre uma redução da temperatura de transição vítrea (50°C com 25% de PVB – 45°C com 33% de PVB – 38°C com 50% de PVB). Este resultado mostra que é possível a existência de afinidade do PVB com o PCL. Na literatura foi reportado que o PVB é miscível no PCL em frações $\leq 0,7\%$ [46], fração muito baixa de fase dispersa. Em frações acima disto ($\geq 1\%$) é possível verificar partículas entre 150 e 200nm de diâmetro de PVB na matriz PCL. Desta forma, é possível que a superfície das partículas dispersas de PVB na matriz PCL possuam afinidade entre si gerando uma interfase, apesar da temperatura de transição vítrea do PCL não ter se alterado com o aumento da fração de PVB. A miscibilidade parcial com alteração da T_g de apenas uma das fases já foi reportado na literatura [101].

Outro fator para a redução da T_g do PVB pode estar relacionado com a quantidade de plastificante existente nas misturas. Como o PVB utilizado na indústria de vidros laminados possui plastificante, sua concentração pode ter sido alterada devido às variações no processo de extrusão: tempo de secagem do PVB, tempo de residência durante a extrusão. Devido a temperatura da T_g estar próxima do valor do PVB puro, parte significativa do plastificante pode ter evaporado durante a secagem ou também pode ter sido consumido durante a extrusão como demonstrado por Varela e Demarquette para blenda de Poliamida 6/PVB [133]. Desta forma, pode existir uma diferença nos valores da T_g devido a uma diferença na quantidade de plastificante. Entretanto este fator não aparenta ser motivo da mudança da T_g , pois o mesmo comportamento do PVB foi verificado nas blendas ternárias. Além disso, foi utilizado o mesmo PVB e mesmas condições de processamento e pré-processamento em todas as extrusões.

Desta forma, o mais provável é a existência de uma afinidade entre as fases que pode ser influenciada pelo plastificante que se encontra na interface.

Devido à afinidade entre PCL/PVB ocorre uma redução da T_g do PVB. Além deste fator, quanto maior a quantidade de partículas pequenas de PVB maior será a redução da T_g devido ao maior volume formado de interfase entre as partículas de PVB e a matriz PCL.

Em relação ao EVA, mesmo com valores de χ dos meros sendo favoráveis à formação de blendas miscíveis ($\chi_{PCL/etileno} = 0,35$ e $\chi_{PCL/v.ac} = 0,35$), a blenda PCL/EVA não possui miscibilidade visto que os resultados de DMA das blendas 75%PCL/25%EVA, 67%PCL/33%EVA e 50%PCL/50%EVA (Figura 4.8 (b)) apresentam duas T_g s. Isto mostra a grande influência da polaridade na formação de blenda miscíveis. Neste caso, com o aumento da quantidade de EVA, maior é a T_g do EVA. Este aumento da T_g está provavelmente relacionado à tensão térmica induzida. Não foram encontradas pesquisas que apresentem este tipo de comportamento para o PCL/EVA. Os trabalhos encontrados envolvendo ensaios de DMA foram realizados com uma fração fixa dos componentes PCL/EVA (40%/60% em massa) e fora da faixa da T_g [59] e com outra fração fixa de PCL/EVA (30%/70% em massa) [68] não sendo possível uma avaliação adequada de tensão induzida termicamente. No entanto, o trabalho de Tsoetsia et. al [68] apresenta duas T_g s em aproximadamente -50°C e -20°C no módulo de perda do ensaio de DMA da blenda PCL 30%/EVA 70% corroborando os resultados obtidos neste trabalho da presença de duas T_g s.

A redução da T_g de apenas uma das fases em blendas binárias devido a tensões térmicas induzidas foi reportada na literatura para fases borrachosas [101, 134-137]. A redução da T_g da fase borrachosa foi atribuída à diferença entre os coeficientes de expansão das fases envolvidas. A matriz termoplástica rígida, durante o resfriamento, aplica uma pressão negativa na fase borrachosa devido a sua contração superior em relação à fase borrachosa. Em uma faixa de temperatura específica a fase borrachosa possui uma contração superior ao da fase rígida (em torno da T_g da fase borrachosa) eliminando, assim, a compressão exercida pela fase rígida e gerando uma tração na interface. Conseqüentemente a fase borrachosa terá uma maior mobilidade (volume livre) de suas moléculas na interface abaixo desta temperatura em que a compressão é eliminada e a tração interfacial é iniciada. Este processo de tração devido à diferença do

coeficiente de expansão leva a redução da T_g devido ao aumento do volume livre em uma temperatura inferior a T_g da fase borrachosa pura [134]. Este aumento de volume livre devido à tensão induzida termicamente está relacionado apenas a uma pequena região interfacial que tem seu efeito atenuado rapidamente longe da interface [138]. Sendo assim, partículas grandes tendem a ter uma redução menor da T_g comparado a partículas pequenas.

Durante o resfriamento da blenda PCL/EVA, o PCL sofre uma alta contração devido a sua cristalização em torno de 60°C . Isto leva a uma compressão significativa do EVA disperso, que apesar de cristalizar em uma temperatura superior ao PCL possui uma fração amorfa significativa. Caso a fase amorfa do EVA possua uma faixa de temperatura em que sua contração é maior que a do PCL, a compressão provida pelo PCL será eliminada e é esperado que a T_g do EVA seja reduzida devido ao aumento do volume livre da fase amorfa na região de interface como explicado anteriormente. A Figura 4.10 apresenta uma representação esquemática do que pode ocorrer durante o resfriamento da blenda PCL/EVA baseado nos resultados da blenda PP/EPR e HDPE/EPR e PP/EPR/HDPE [134].

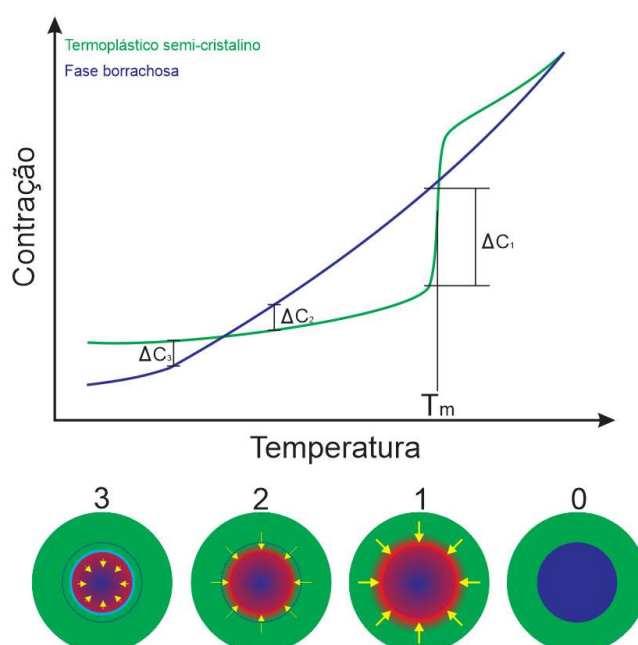


Figura 4.10 – Esquema de tensões induzidas termicamente em misturas com fase borrachosa. Azul escuro: fase borrachosa; verde: termoplástico semicristalino; vermelho: zona de compressão; azul claro: zona de tração; setas amarelas: direção e região que aplica tensão induzida termicamente.

Na Figura 4.10 é possível verificar as etapas e o nível de tensão que pode ocorrer durante o resfriamento. No momento 0 as duas fases encontram-se com baixa viscosidade (“fundidas”) e, portanto, não ocorrem tensões significativas. No momento 1, o componente semicristalino cristaliza parcialmente e, conseqüentemente, ocorre a redução do volume desta fase. Como a fase borrachosa está dispersa, a mesma sofre uma alta compressão devido essa cristalização visto que a fase borrachosa não sofre uma contração significativa nesta faixa de temperatura de cristalização da fase rígida. No momento 2 a tensão de contração é reduzida, pois a diferença de contração entre as fases diminui com a redução da temperatura. No momento 3 a fase semicristalina possui uma contração inferior à fase borrachosa. Desta forma, a fase semicristalina não exerce mais compressão sobre a fase borrachosa e esta contrai aplicando uma tensão de tração na interface entre as fases. Neste momento ocorre um aumento do volume livre da fase borrachosa e conseqüentemente, no aquecimento, a T_g verificada no ensaio de DMA ocorre em uma temperatura inferior ao da fase pura.

Nos resultados apresentados para as blendas PP/EPR, HDPE/EPR [134], PS/PB [135] e PPO/SBS [136], SEBE/PPE [137] as menores T_g ocorreram com as menores frações da fase borrachosa. Isto ocorreu com o aumento da fração borrachosa, pois maior era o tamanho das partículas dispersas na matriz. Quanto maior o tamanho de partícula, menor será o volume de material, em relação ao volume total dessa fase, que estará submetido a tensão de tração e conseqüentemente com maior volume livre. Desta forma, quanto maior a fração das fases borrachosas citadas, maiores eram os tamanhos de partículas e a redução T_g era menor, como esperado [134,138].

Apesar da imiscibilidade da blenda PCL/EVA ter sido reportada na literatura [58-68], não foram encontrados resultados que permitiam uma avaliação da existência de afinidade do PCL/EVA. Os resultados de DMA e DSC encontrados ou não foram realizados nas faixas de temperatura das transições vítreas dos dois polímeros [58] ou não possuem comparação com os polímeros puros [68], não sendo possível identificar afinidade que também não foi avaliada pelos autores. Uma análise mais profunda dos resultados de temperatura de

fusão por DSC apresentados por Zhang et. al [59] (Figura 4.11) mostra que existe uma variação no formato da região de cristalização (alongamento da faixa) do PCL e o EVA apresenta uma redução de temperatura de cristalização com a redução de sua fração. Na temperatura de fusão, o PCL apresenta uma tendência de aumento de temperatura com a sua redução na blenda e o EVA um alargamento da faixa de fusão com sua redução de fração na blenda. Estas variações sugerem uma interação entre os componentes, que em certas proporções (PCL 40%/EVA 60%) pode gerar variações significativas nos cristais formados.

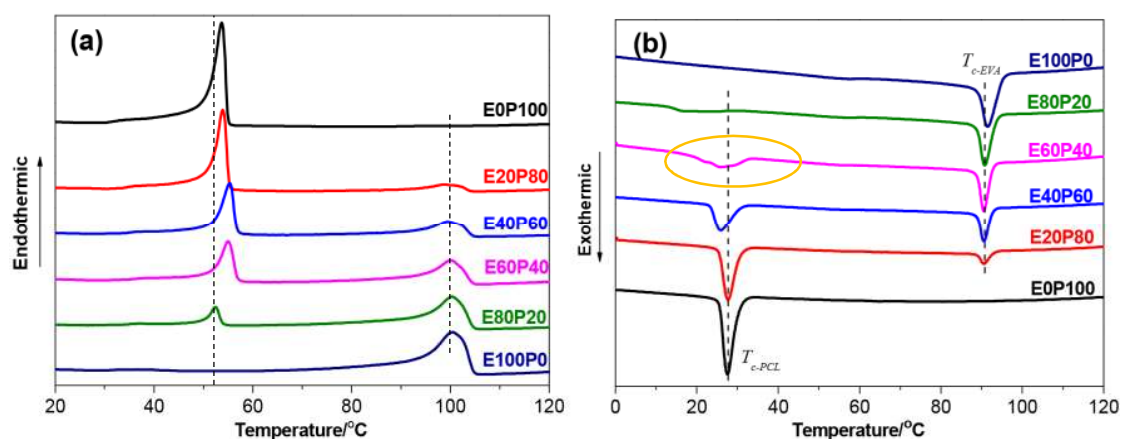


Figura 4.11 – Curvas de DSC no (a) aquecimento e (b) resfriamento mostrando o comportamento de fusão e cristalização do EVA (E100P0) puro, PCL (E0P100) puro e as diferentes misturas de EVA/PCL (ExP(100-x)) [59].

As formulações binárias PCL/PVB e PCL/EVA apresentam as transições vítreas do PCL, PVB e EVA bem distintas. Quando a formulação é ternária entre PCL/PVB/EVA, é nítido que a T_g do EVA é modificada. Esta afirmação fica clara comparando-se as blendas 75%PCL/25%EVA e 50%PCL/25%PVB/25%EVA, que possuem 25% de EVA (Figura 4.12). No resultado da blenda 75%PCL/25%EVA é clara a separação entre as transições vítreas (-48°C - PCL e -24°C - EVA). Já na blenda 50%PCL/25%PVB/25%EVA, mesmo com a mesma porcentagem de EVA (25%), não é possível identificar duas transições vítreas entre -60 e -20°C . Nesta região existe apenas uma transição vítrea alongada. Também nesta mesma formulação, é possível identificar uma transição vítrea em 48°C correspondente ao PVB (25% da formulação) que possui uma curva de temperatura da transição muito similar a blenda 75%PCL/25%PVB.

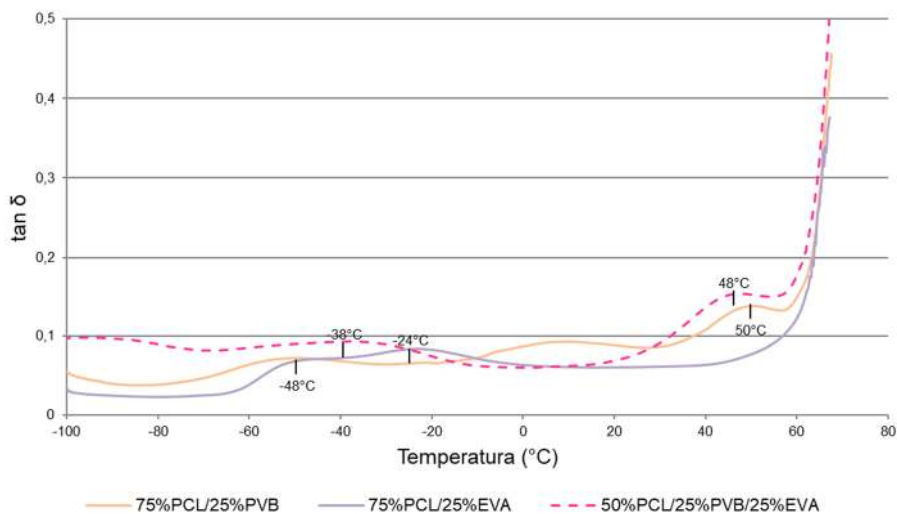


Figura 4.12 – Comparativo dos resultados dos ensaio de DMA entre as formulações PCL/EVA com 25% de EVA, PCL/PVB/EVA com 25% de PVB e 25% de EVA e PCL/PVB com 25% de PVB.

Não foi encontrado na literatura o comportamento apresentado pelo EVA na blenda ternária no ensaio de DMA. Mazid et. al [139] reportou resultados de DMA para a blenda ternária PLA/PB-g-SAN/PMMA com morfologia *core-shell* em várias composições em que a fase *core* é a fase borrachosa (PB) e a *shell* uma fase rígida (SAN e PMMA). Nos resultados de $\tan \delta$ é possível identificar as T_g de todos os componentes. O mesmo ocorre com os resultados da blenda *core-shell* PBT/PB-g-MG em que a fase *core* também é borrachosa (PB) e a *shell* também é uma fase rígida (MG) [140]. A identificação das três T_g s em blendas ternárias do tipo *core-shell*, sendo a fase *core* e *shell* uma fase borrachosa (PVDF/MVSR/NBR – matriz/*core/shell*) [141] ou a fase *core* sendo rígida e a *shell* sendo borrachosa (PLA/EVA/Amido - matriz/*shell/core*) também foi reportada [142,143].

Nas blendas ternárias também é possível identificar uma redução da T_g do PVB com o aumento de sua fração (57°C com 12,5% de PVB – 53°C com 16,5% de PVB – 48°C com 25% de PVB) mostrando que provavelmente esta redução de temperatura está relacionada à uma afinidade dos componentes da blenda e não à uma modificação do teor de plastificante entre as formulações visto que o mesmo ocorreu na blenda binária e os parâmetros de pré-processamento e processamento foram os mesmos.

Sendo assim, é possível concluir que existe uma alteração significativa na mistura dos três componentes quando comparados com as misturas binárias PCL/EVA. Esta modificação está intrinsecamente ligada ao EVA que, após ser misturado com o PCL e o PVB, ocorre uma modificação significativa de sua transição vítrea. Esta alteração pode estar relacionada à morfologia existente da blenda ternária, pois foi verificado nos resultados de DMA e também reportado na literatura que a blenda PCL/EVA não possui miscibilidade [58-68] e também que blenda PVB/EVA é imiscível [69].

Uma análise mais completa pode ser realizada com ensaios de DMA dos materiais puros e da blenda EVA/PVB para verificar a variação de suas T_g . Estes ensaios não foram possíveis de serem realizados neste momento.

4.4 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de MEV foram realizados em duas etapas. A primeira etapa foi realizada em corpos de prova injetados e posteriormente fraturados após estabilização da temperatura em nitrogênio líquido. As amostras que possuíam PVB na formulação foram avaliadas com e sem a extração do PVB. A segunda etapa foi realizada em amostras também fraturadas criogenicamente, após o ensaio de reometria oscilatória de varredura de frequência. Esta segunda etapa foi realizada para a medida do tamanho das partículas dispersas usadas na equação de Palierne (Equação 2.18). As medidas de tamanho de partícula precisam ser realizadas quando a blenda está em equilíbrio termodinâmico. Condição em que não ocorre variação morfológica com a aplicação de temperatura. Para uma análise mais precisa, a fase dispersa PVB foi extraída e, devido ao alto contraste, a fase dispersa EVA não teve necessidade de extração.

4.4.1 MEV das amostras injetadas e fraturadas criogenicamente

As Figuras 4.13 a 4.21 apresentam imagens das superfícies de fratura criogênicas das formulações propostas. As amostras que possuíam PVB em suas formulações foram analisadas de duas formas. Na primeira não foi realizado nenhum tipo de extração seletiva e na segunda foi realizada a extração

seletiva do PVB. A extração foi realizada submergindo o corpo de prova em um béquer com metanol durante 24h à temperatura ambiente.

As Figuras 4.13 a 4.15 apresentam as imagens dos corpos de prova das formulações da blenda binária PCL/PVB. Nas imagens realizadas sem a extração seletiva, não é possível identificar uma segunda fase dispersa na matriz sugerindo a formação de uma interfase. Após a extração seletiva, é possível verificar que a superfície se torna relativamente mais rugosa do que sem a extração. Esta rugosidade maior mostra que as partículas dispersas de PVB no PCL possuem dimensões muito reduzidas e estão dispersas homoganeamente pela matriz. Na Figura 4.14 com maior aumento é possível verificar, de forma mais clara, a diferença topográfica existente entre a imagem sem e com extração seletiva. A Figura 4.15, com aumentos de 5.000x e 10.000x da amostra com 50% de PVB que foi submetida a extração por 72h, apresenta uma morfologia com o PVB finamente distribuído com diâmetros inferiores a 200nm, com formato não circular e provavelmente formando uma estrutura co-contínua fibrilar dentro do PCL.

Ao comparar as fórmulas com PVB é identificado que a amostra com 25% possui uma menor quantidade de fase extraída que a amostra com 33%, que possui menor quantidade extraída que a amostra com 50% como esperado. A fase de PVB está finamente distribuída na matriz de PCL em todas as amostras. Tanto o tamanho de partículas nas fórmulas com 25 e 33% de PVB como a morfologia encontrada na fórmula com 55% de PVB não puderam ser identificadas com precisão devido a impossibilidade de maior investigação por MEV.

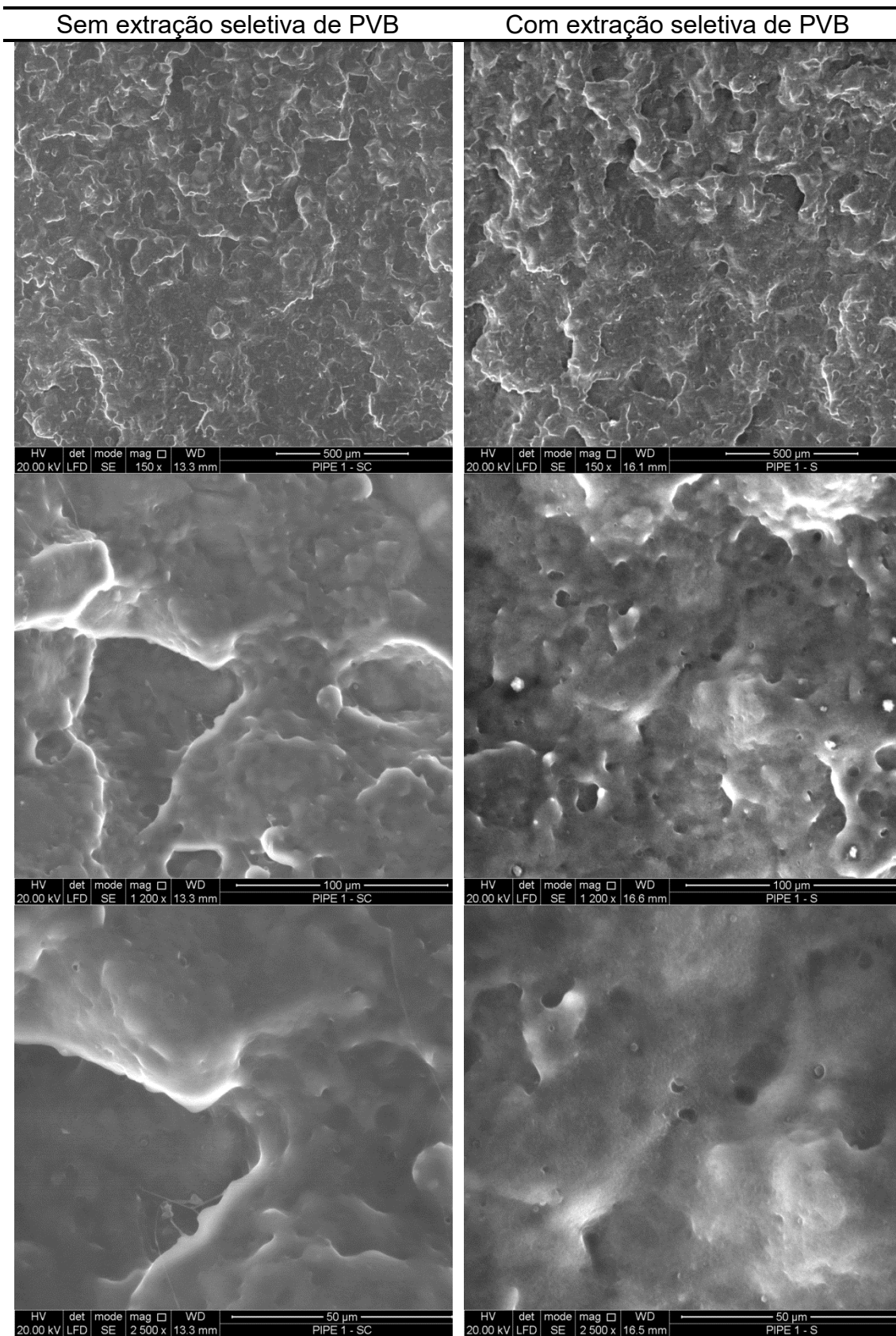


Figura 4.13 – Micrografias de MEV da fórmula 1 - 75%PCL/25%PVB.

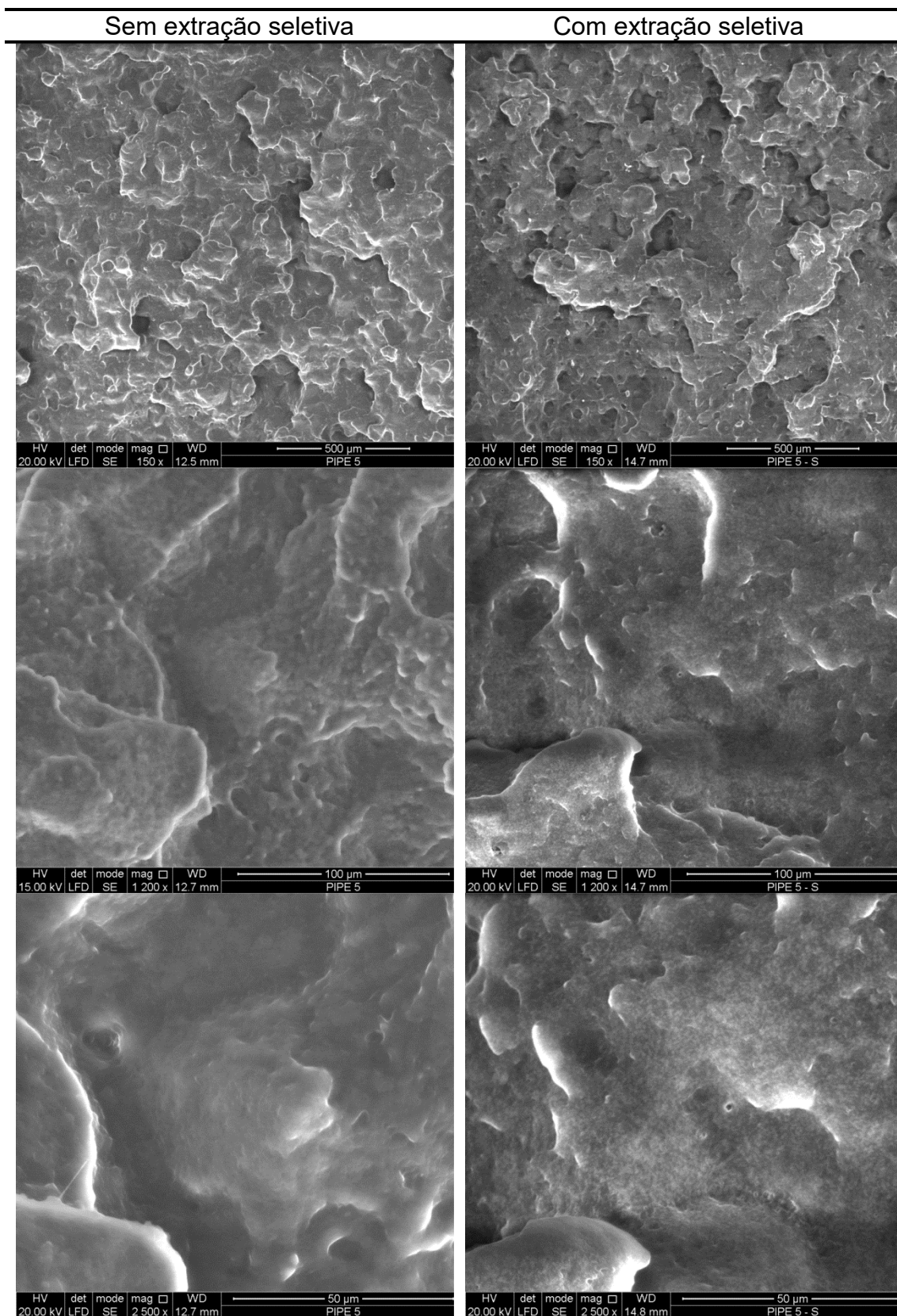


Figura 4.14 – Micrografias de MEV da fórmula 5 - 67%PCL/33%PVB.

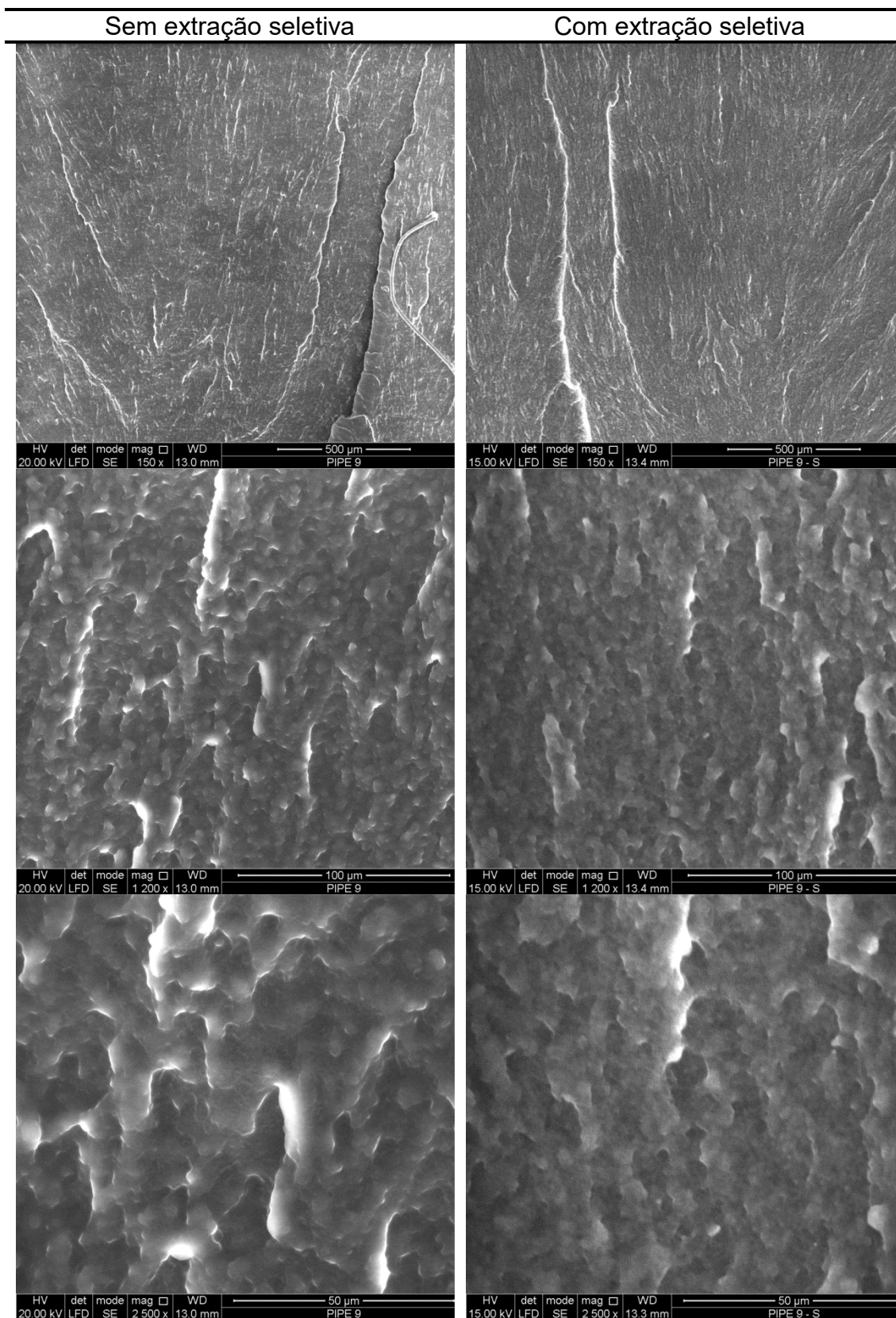


Figura 4.15 – Micrografias de MEV da fórmula 9 - 50%PCL/50%PVB.

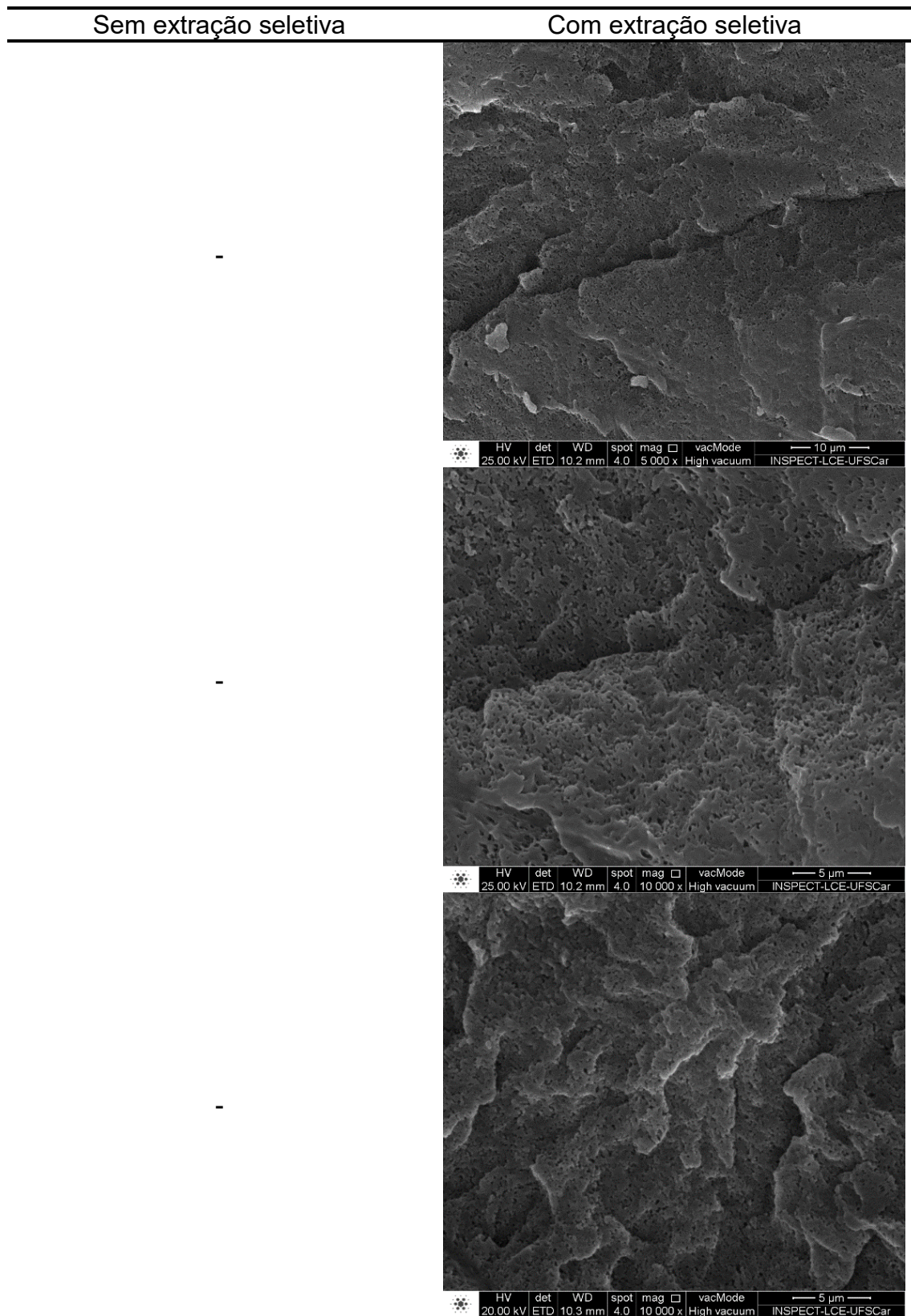


Figura 5.14 – Continuação.

Sem extração seletiva

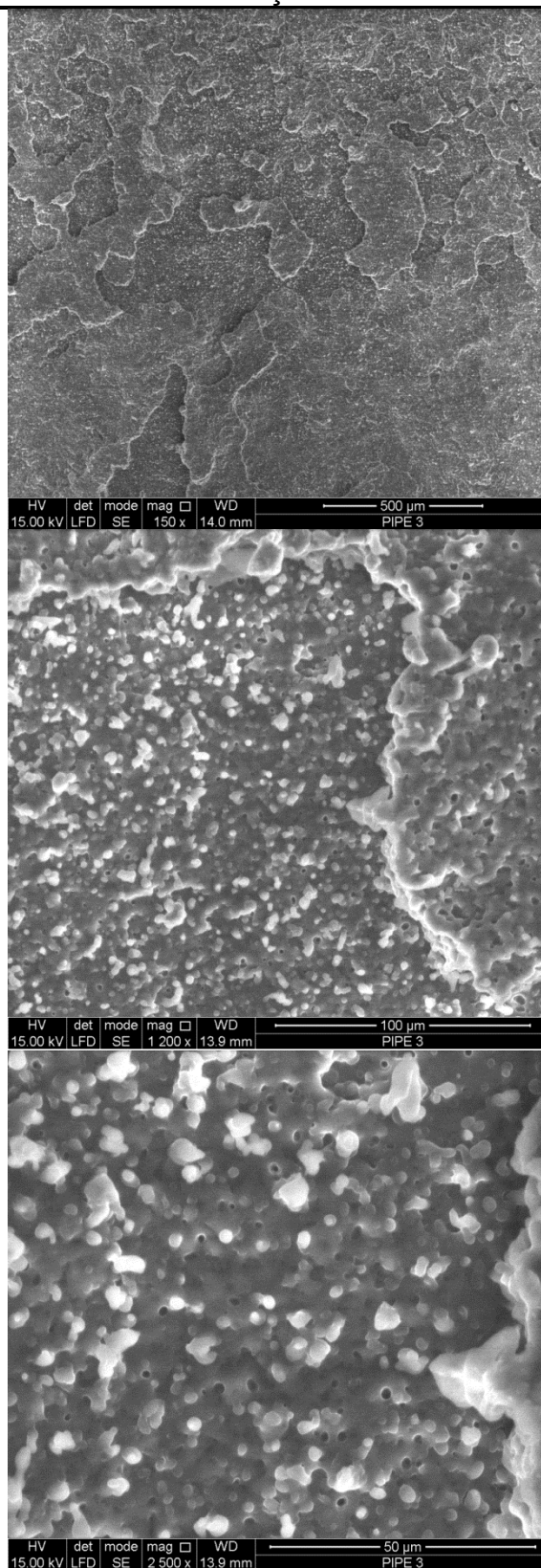


Figura 4.16 – Micrografias de MEV da fórmula 3 - 75%PCL/25%EVA.

Sem extração seletiva

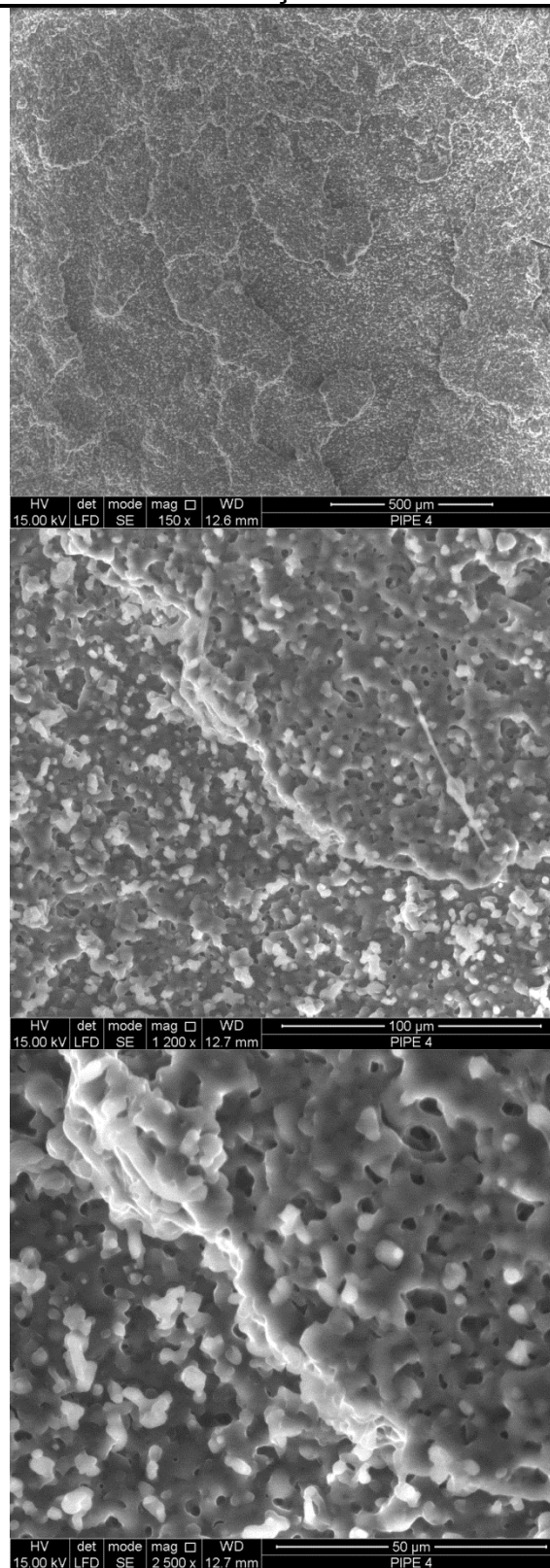


Figura 4.17 – Micrografias de MEV da fórmula 4 - 67%PCL/33%EVA.

Sem extração seletiva

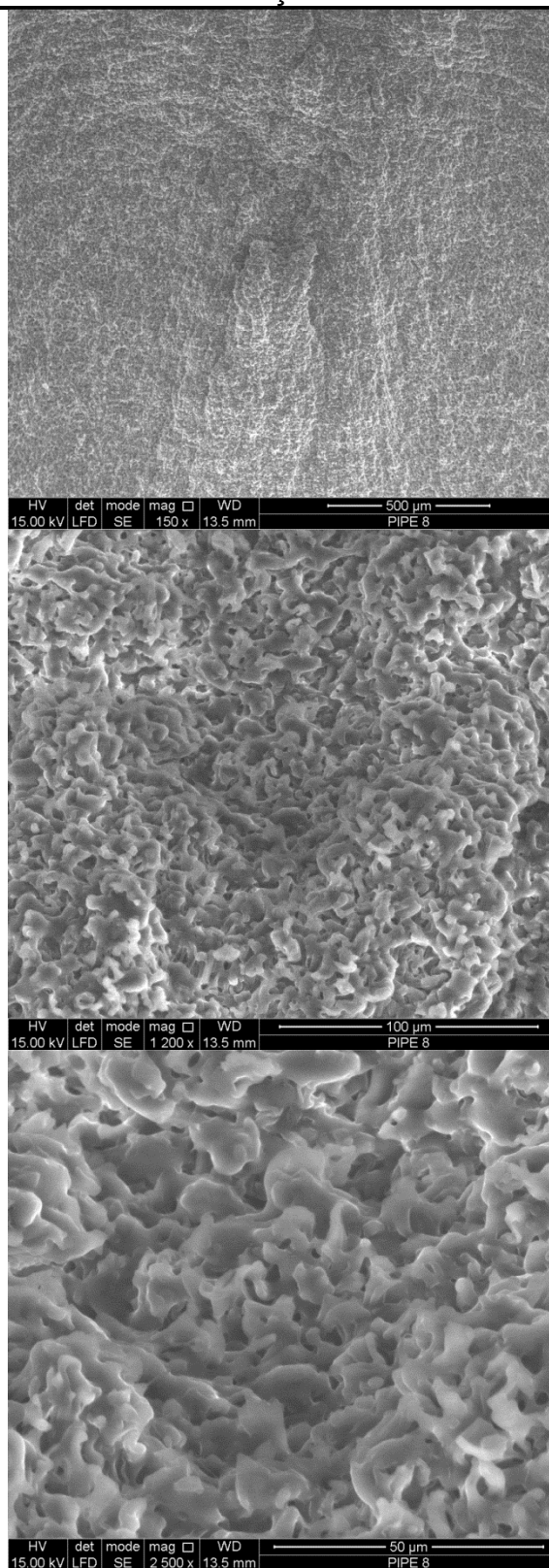


Figura 4.18 – Micrografias de MEV da fórmula 8 - 50%PCL/50%EVA.

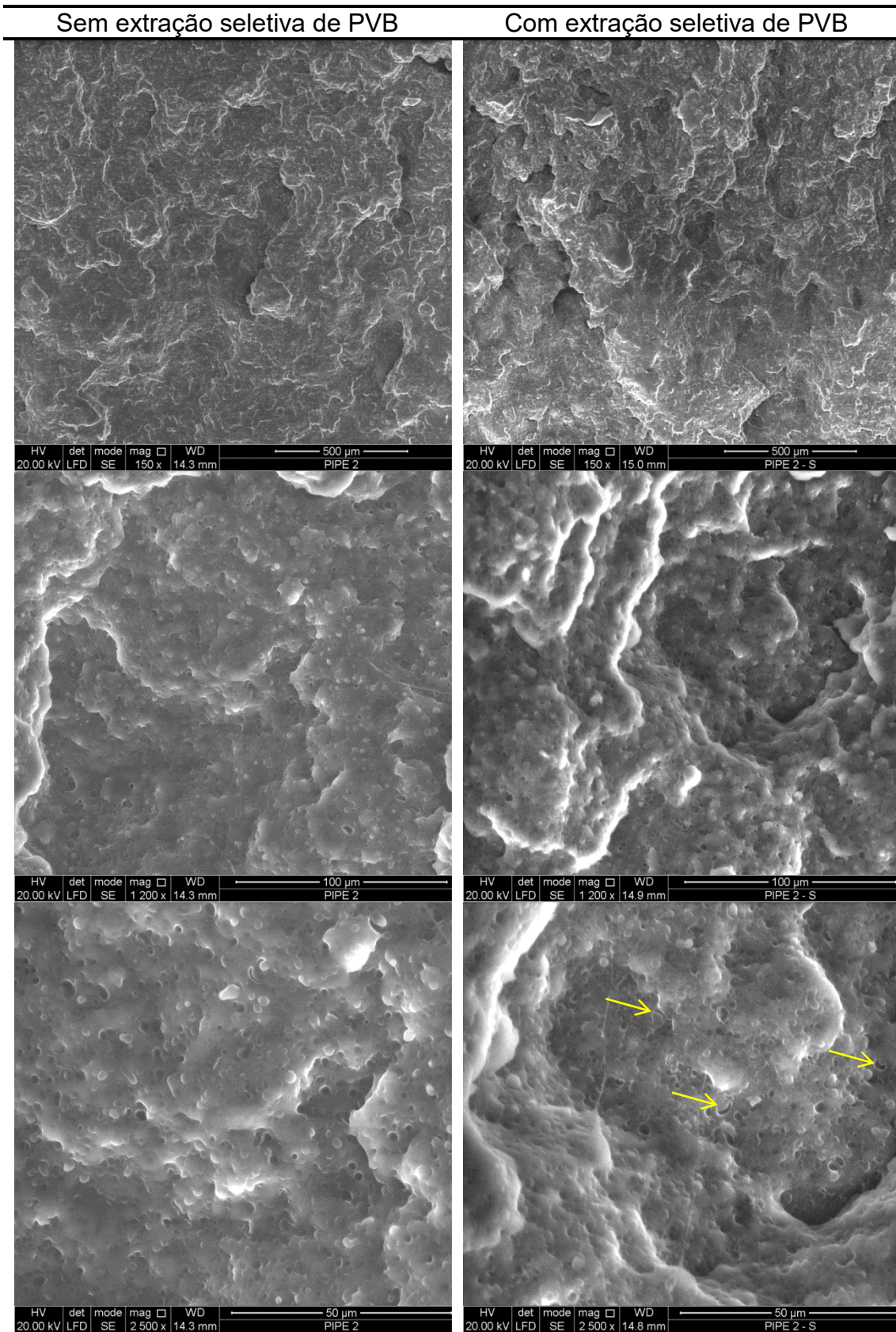


Figura 4.19 – Micrografias de MEV da fórmula 2 - 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de *shell* em morfologias *core-shell*.

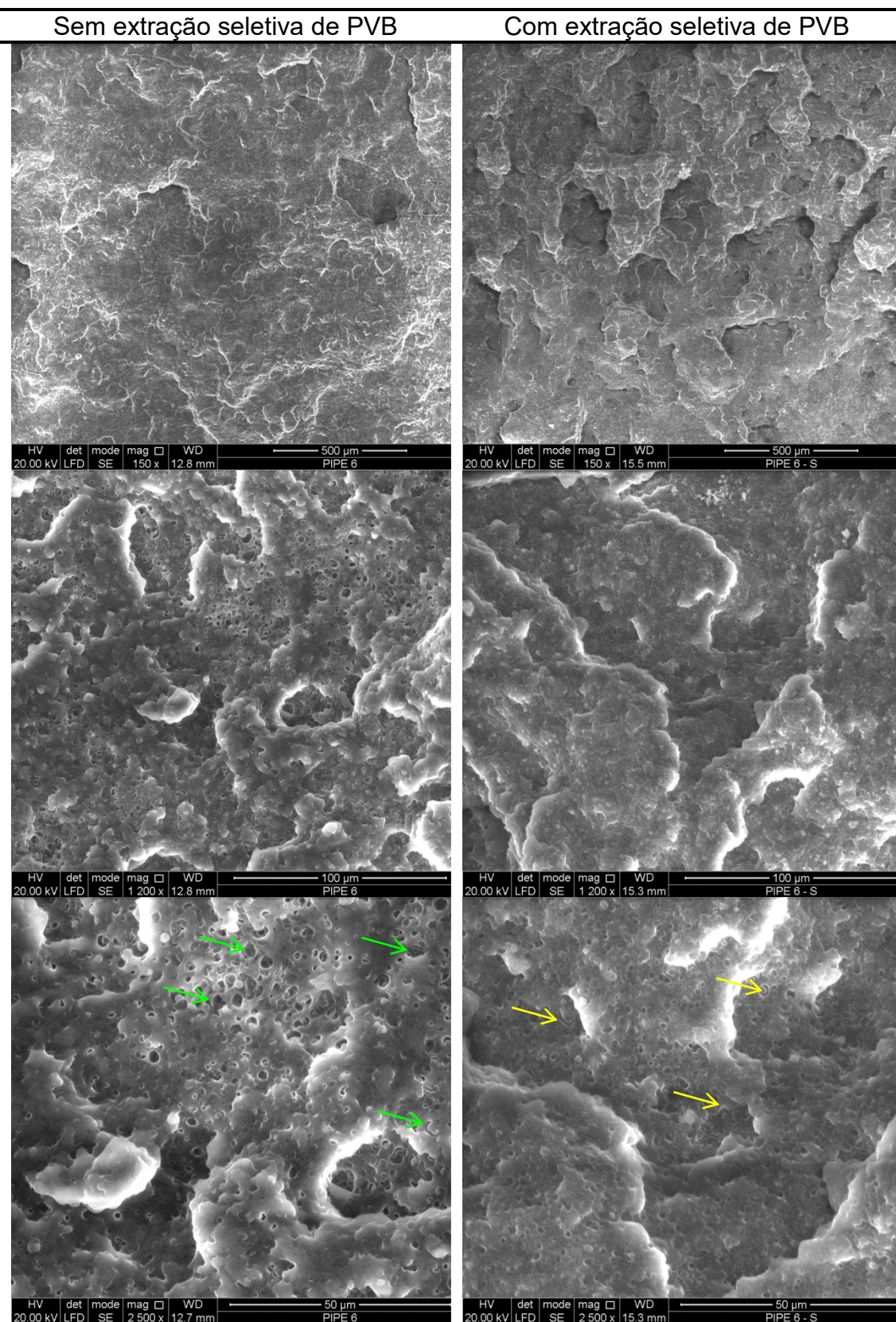


Figura 4.20 – Micrografias de MEV da fórmula 6 - 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA. Setas verdes apontam regiões

de possível coalescência e amarelas a aparência de *shell* em morfologias *core-shell*.

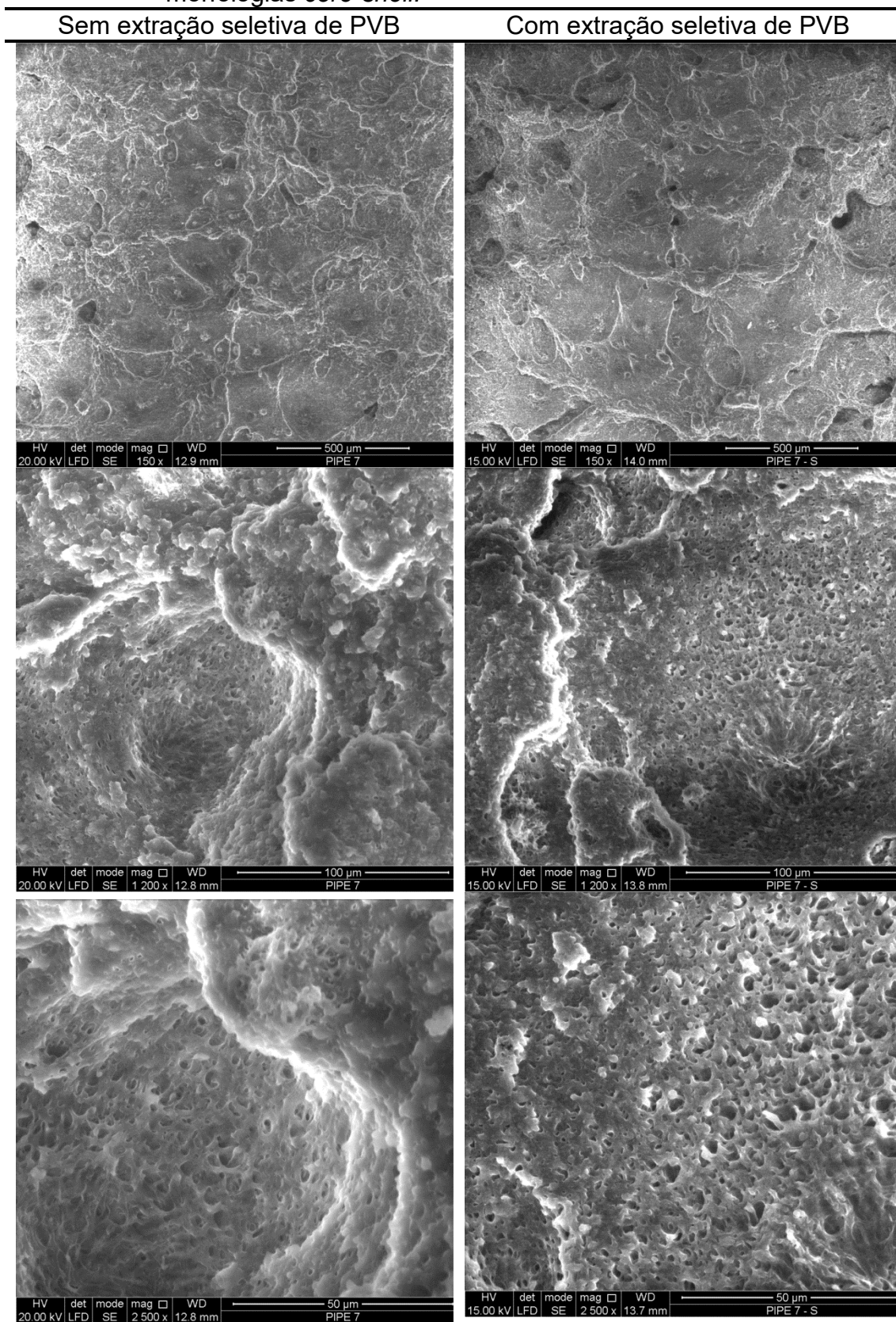


Figura 4.21 – Micrografias de MEV da fórmula 7 - 50%PCL/25%PVB/25%EVA.

As Figuras 4.16 a 4.18 apresentam as imagens dos corpos de prova das formulações da blenda binária PCL/EVA. Na Figura 4.16, em que a fórmula possui 25% de EVA, não é possível identificar partículas esféricas. No entanto é possível identificar poros bem distribuídas na matriz com média de $2,5\mu\text{m}$ de diâmetro ($1,8-3,0\mu\text{m}$) os quais podem ser partículas de EVA arrancadas. Na Figura 4.17, com uma fração de 33% de EVA, existem poros esféricos como também sem formato definido. Os poros esféricos possuem dimensão similares à da fórmula com 25% e os poros com formato indefinido aparentam ser uniões de partículas esféricas (coalescência) arrancadas. Estas partículas podem ter sido geradas devido à alta fração de EVA, à dimensão relativamente grande das partículas esféricas que entraram em contato, ao processamento (extrusão seguida por injeção) ou uma combinação destes fatores. Esta morfologia sugere a formação de um quase-contínuo da fase EVA. Na Figura 4.18, com 50% de EVA, não são possíveis a identificação de poros ou partículas e a aparência da morfologia é de co-continuidade das fases presentes.

Wu et. al [64] apresentou resultados da morfologia de composições da blenda PCL/EVA com porcentagens entre 20 e 80% de EVA. As partículas dispersas de EVA na formulação com 20% apresentaram diâmetro médio com $6,05\mu\text{m}$ ($3,0-6,5\mu\text{m}$). A formulação com 30% de EVA não apresentou quantidades significativas de partículas esféricas e apresentou uma morfologia de quase-contínuo. Neste artigo foi concluído que a co-continuidade ocorre entre aproximadamente 30% e 60% de EVA com inversão de fases em 53% de EVA de acordo com a equação de Utracki. Este resultado corrobora a possível co-continuidade encontrada na amostra com 50% de EVA, mas as partículas encontradas na formulação com 20% do trabalho de Wu et. al são significativamente maiores que os poros encontrados nas formulação com 25% e 33% e não foi verificada uma quase-continuidade similar ao apresentado por Wu et. al [64]. Não foi possível identificar a porcentagem de acetato de vinila existente no EVA utilizado na imagem apresentada no trabalho de Wu et. al, pois o mesmo utilizou EVA com 12, 14, 18 e 28% de acetato de vinila e a imagem não indica o EVA utilizado.

Han et. al [60] reportou a morfologia de formulações com 40 e 70% de PCL com e sem reticulação. Em seus resultados a blenda com 70% de PCL não possui morfologia co-contínua e sim esferas bem dispersas com diâmetro médio de 7,0 μ m (4,8-10,6 μ m). Estas partículas possuem diâmetro significativamente maiores que os poros encontrados na fórmula com 25% desta tese e não apresenta aparente coalescência de partículas como apresentado na fórmula com 33% desta tese. O resultado com 40% de PCL não apresenta co-continuidade, o que difere do apresentado por Wu et al. [64]. O EVA utilizado no artigo citado possui 21% de vinil acetado.

Zhang et. al [59] apresentou morfologias da blenda PCL/EVA com 40, 60 e 80% de EVA. A amostra com 60% de EVA apresenta uma morfologia quase-continua. Já a amostra com 40% apresenta partículas de fase dispersas muito próximas e com diâmetro médio de 14,3 μ m (3,6-22,3 μ m). Apesar dessa proximidade, não ocorreu a coalescência entre as partículas. Esta amostra possui uma alta distribuição de tamanho de partículas com um diâmetro médio muito superior ao encontrado para a fórmula com 25% de EVA apresentado neste trabalho e com morfologia muito distinta da fórmula com 33% EVA. Nesse trabalho foi utilizado um EVA com 7,2% de acetato de vinila.

Estes três trabalhos realizaram o processamento em misturador interno. Este tipo de processamento aplica um baixo cisalhamento durante a mistura comparado com a extrusão e injeção. Além disso, as temperaturas e tempos utilizados foram diferentes como mostra a Tabela 4.9. Desta forma, a diferença de morfologia entre os artigos e entre os artigos e o verificado nas blendas 75%PCL/25%EVA, 67%PCL/33%EVA e 50%PCL/50%EVA deve-se possivelmente à diferença de parâmetros de processamento como também do tipo de EVA utilizado. Como demonstrado por Wu et al. [64] para a blenda PCL/EVA com 20% de EVA, após a realização de tratamentos térmicos, a morfologia pode se alterar significativamente com aumento de tamanho de partícula em até 4 vezes o diâmetro inicial. A modificação da morfologia, devido ao mesmo tratamento térmico/processamento, ocorre de forma diferente para cada teor de acetato de vinila existente no EVA mesmo que a fração de EVA na blenda seja a mesma. Outra particularidade também é a diferença da

modificação da morfologia devido ao mesmo tratamento térmico/processamento de formulação com frações iguais de EVA e com o mesmo teor de acetato de vinila, mas com diferença na viscosidade de cada EVA. Estes dados corroboram a importância da razão de viscosidade para a morfologia como apresentado por Grace [106].

Desta forma, encontrar morfologias diferentes entre os trabalhos para a blenda PCL/EVA é esperado devido à utilização de diferentes parâmetros termomecânicos, termodinâmicos e físico-químicos que influenciam significativamente na formação das estruturas morfológicas da blenda.

Tabela 4.9 – Parâmetros do processamento de mistura.

Artigo	Parâmetros			
	Misturador	Temp. (°C)	Rotação (RPM)	Tempo (min)
Zhang et. al [59]	ZJL-300	160	50	5
Han et. al [60]	Brabender 815605	95	50	10
Wu et. al [64]-	Haake PolyLab rheometer	100	50	8

As Figuras 4.19 a 4.21 apresentam as imagens dos corpos de prova das formulações da blenda ternária PCL/PVB/EVA. Nas Figuras 4.19 e 4.29 sem extração seletiva é possível verificar partículas uniformemente distribuídas e na amostra com 16,5% de PVB e de EVA foram encontradas regiões onde aparentemente ocorreu a coalescência de partículas. Nas mesmas figuras, após a extração do PVB, as superfícies ficaram gradativamente mais rugosas de acordo com o aumento de PVB e algumas regiões em torno das partículas esféricas parecem terem sido solubilizadas. Já na Figura 4.21 ainda é possível identificar algumas partículas, mas a morfologia aparenta ser um quase-contínuo. Após a extração do PVB, podem ser observadas regiões em que a superfície ficou mais rugosa similar a todas as extrações de PVB realizada. Não é possível identificar claramente regiões ao redor de partículas que foram solubilizadas como verificado nas blendas 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA e 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA. Desta forma, a morfologia aparenta ser um quase-tri-contínuo das fases PCL, PVB e EVA com partículas de PVB distribuídas na fase PCL.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam em maiores detalhes a solubilização de regiões em torno das partículas das amostras das blendas ternárias. Este tipo de solubilização é um indicativo da formação de uma morfologia *core-shell* dispersa na matriz. Como após a extração as superfícies das amostras continuam apresentando um aumento de rugosidade, provavelmente parte do PVB está envolvendo as partículas de EVA e parte está disperso no PCL. Sendo assim, o PVB estaria disperso no PCL e também seria a parte externa (*shell*) com o EVA sendo a parte interna (*core*) desta morfologia *core-shell* que está dispersa na matriz de PCL. Uma forma de confirmar esta hipótese é a utilização da equação de Harkins que utiliza as tensões interfaciais para prever morfologias de blendas ternárias. Para que ocorra uma morfologia de partículas *core-shell* distribuídas em uma matriz, uma das fases necessariamente molha as outras duas [95,90]. Para que esta morfologia ocorra, um dos parâmetros de dispersão da equação de Harkins deve ser positivo não próximo de zero [91-94].

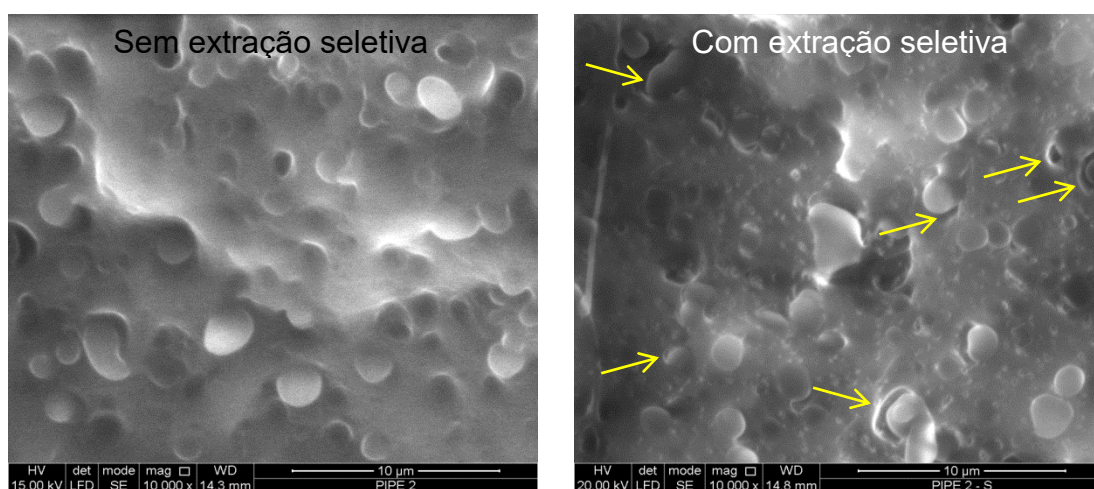


Figura 4.22 – Detalhes das micrografias de MEV da blenda 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de *shell* em morfologias *core-shell*.

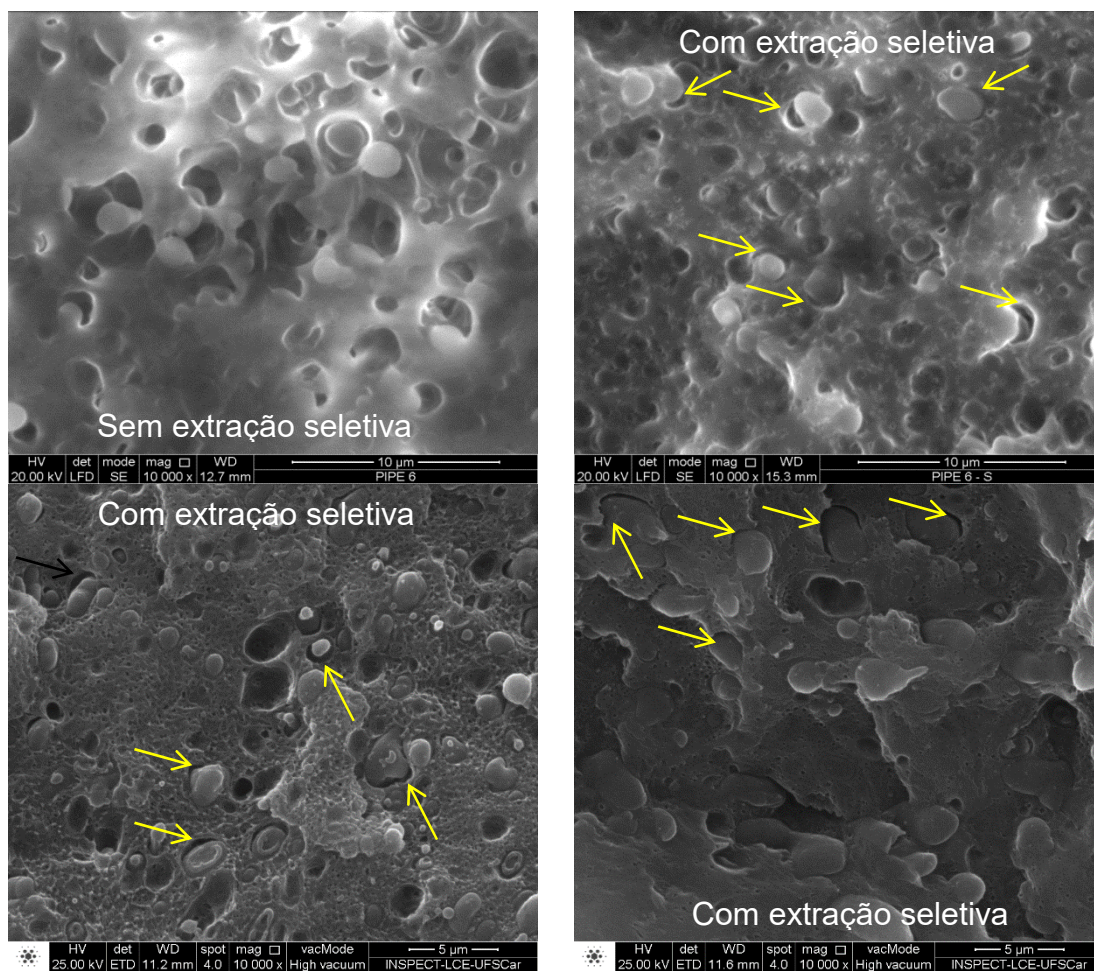


Figura 4.23 – Detalhes das micrografias de MEV da blenda 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de *shell* em morfologias *core-shell*.

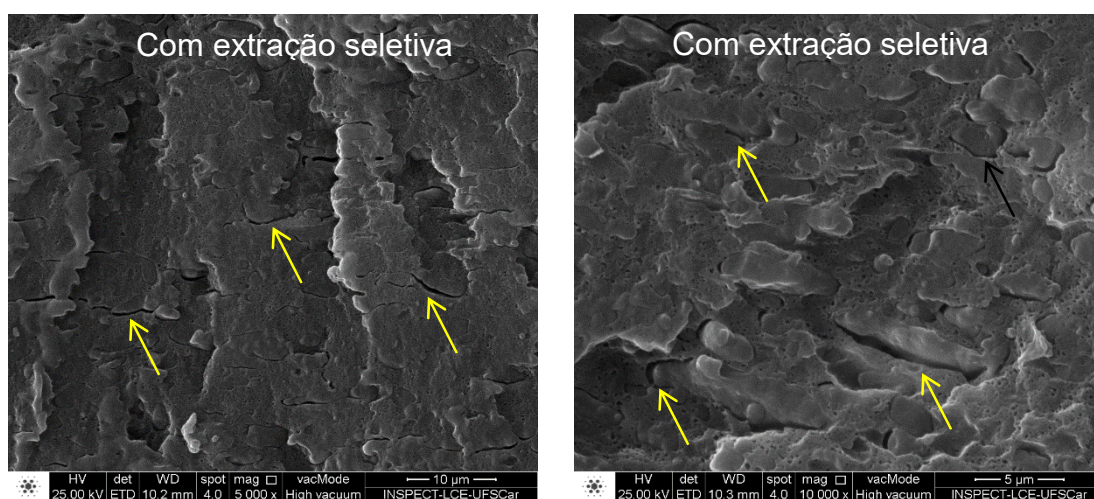


Figura 4.24 – Detalhes das micrografias de MEV da blenda 50%PCL/25%PVB/25%EVA. Setas indicam regiões solubilizadas com aparência de *shell* em morfologias *core-shell*.

A Figura 4.24 apresenta um indicativo da formação do quase-tri-contínuo em que a fase PVB foi extraída. Desta forma, é possível identificar regiões solubilizadas, após extração, entre duas fases além de pontos distribuídos ao longo da matriz. Esta avaliação sugere a formação de um filme de PVB ao longo de um quase-contínuo de EVA e também uma estrutura quase-continua ou co-contínua fibrilar de PVB na matriz de PCL. Não foi possível confirmar esta morfologia devido a necessidade de mais análises de MEV que não foram possíveis de serem realizados. A Tabela 4.10 apresenta uma suposição das morfologias encontradas nas blendas 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA e 50%PCL/25%PVB/25%EVA. Estas suposições estão baseadas nos resultados encontrados nos ensaios de MEV, como explicado anteriormente, e também nos trabalhos de Favis et. al [95,90].

Tabela 4.10 – Possíveis morfologias das formulações de blendas ternárias com A: PCL (preto), B: PVB (cinza escuro) e C: EVA (cinza claro).

Fórmulas 2 e 6	Fórmula 7
F2 - 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA e F6 - 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA	F7 - 50%PCL/25%PVB/25%EVA
Matriz A e fase <i>Core (C)-Shell (B)</i> dispersa	Quase-tri-contínuo com camada de separação B entre A/C com gotas ou fibras de B dentro de A

4.4.2 MEV das amostras após ensaio de reometria oscilatória e fraturadas criogenicamente

As Figuras 4.25 a 4.27 apresentam as micrografias das blendas binárias com 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/25%EVA e 75%EVA/25%PVB. Estas amostras foram utilizadas para a realizar o cálculo do raio volumétrico médio da gota ($R_{\bar{v}}$) utilizado na equação de Palierne (Equação 2.18). As medidas dos raios foram realizadas com o auxílio do software Image J. Foram realizadas medidas

de mais de 200 partículas selecionadas aleatoriamente nas imagens por MEV. A medida de raio na amostra 75%PCL/25%PVB não foi possível ser realizada devido ao baixo aumento das imagens e impossibilidade de realizar novos ensaios.

Na Figura 4.25 é possível verificar a fase extraída PVB finamente distribuída na matriz PCL. Esta fase dispersa possui dimensão inferior a $2,5\mu\text{m}$ e formato aparentemente não esférico mesmo após o ensaio reológico em pequena amplitude de deformação. Esta morfologia é similar ao encontrado na amostra injetada, mas com tamanho de partícula muito superior aos 200nm como esperado devido a estabilização térmica após o ensaio reológico. O ensaio de reometria forneceu energia térmica a qual estabilizou termicamente a amostra e conseqüentemente modificou morfologicamente a blenda. A modificação provavelmente ocorreu devido a coalescência das partículas das fases dispersas gerando partículas com diâmetro superior aos encontrados nas amostras injetadas. Na Figura 4.26 é possível verificar com clareza as esferas de EVA distribuídas na matriz PCL. Para o dimensionamento dos raios, a fase dispersa foi selecionada e pintada de vermelho como mostra a Figura 4.26 e posteriormente avaliada no software Image J. Estas partículas/poros possuem R_n igual a $6,0\mu\text{m}$, $R_{\bar{v}}$ igual a $7,27\mu\text{m}$ e a razão $R_{\bar{v}}/R_n$ igual a $1,21$ sendo assim possível utilizar estes resultados na equação de Palierne (Equação 2.18). Os valores dos raios encontrados são próximos dos resultados apresentados por Zhang et. al [59] ($7,15\mu\text{m}$). O mesmo aumento de tamanho de partícula da fase dispersa que ocorreu na amostra PCL/PVB ocorreu nesta amostra como esperado. Seu raio de $1,25\mu\text{m}$ da amostra injetada passou para $7,27\mu\text{m}$ após a reometria. Nesta amostra ocorreu uma grande modificação morfológica em relação a mesma composição injetada. A modificação possibilitou uma identificação clara do EVA devido a existência de uma interface entre as fases sendo possível inferir uma incompatibilidade entre as fases.

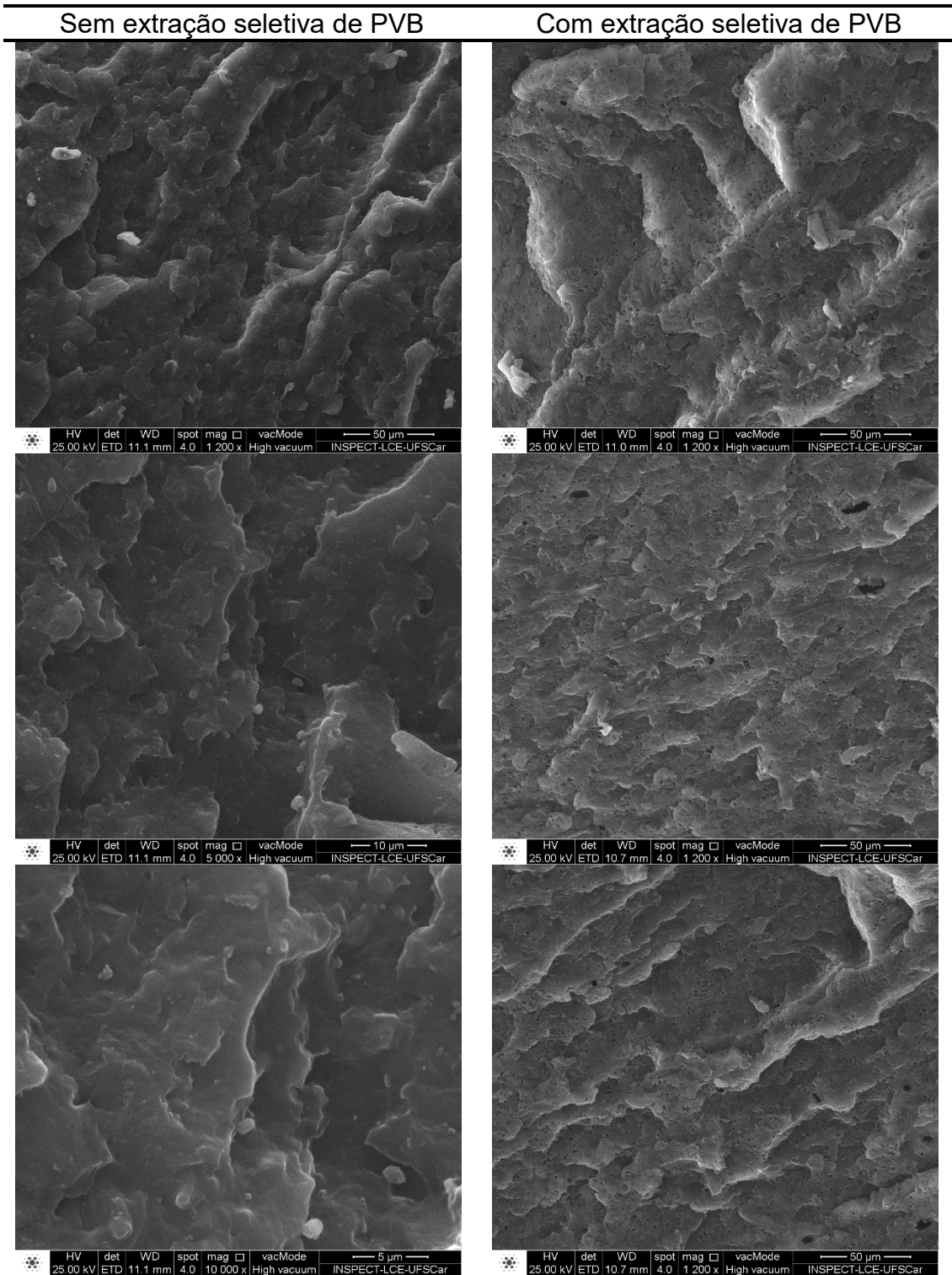


Figura 4.25 – Micrografias de MEV da fórmula 1 - 75%PCL/25%PVB após reometria oscilatória.

Sem extração seletiva

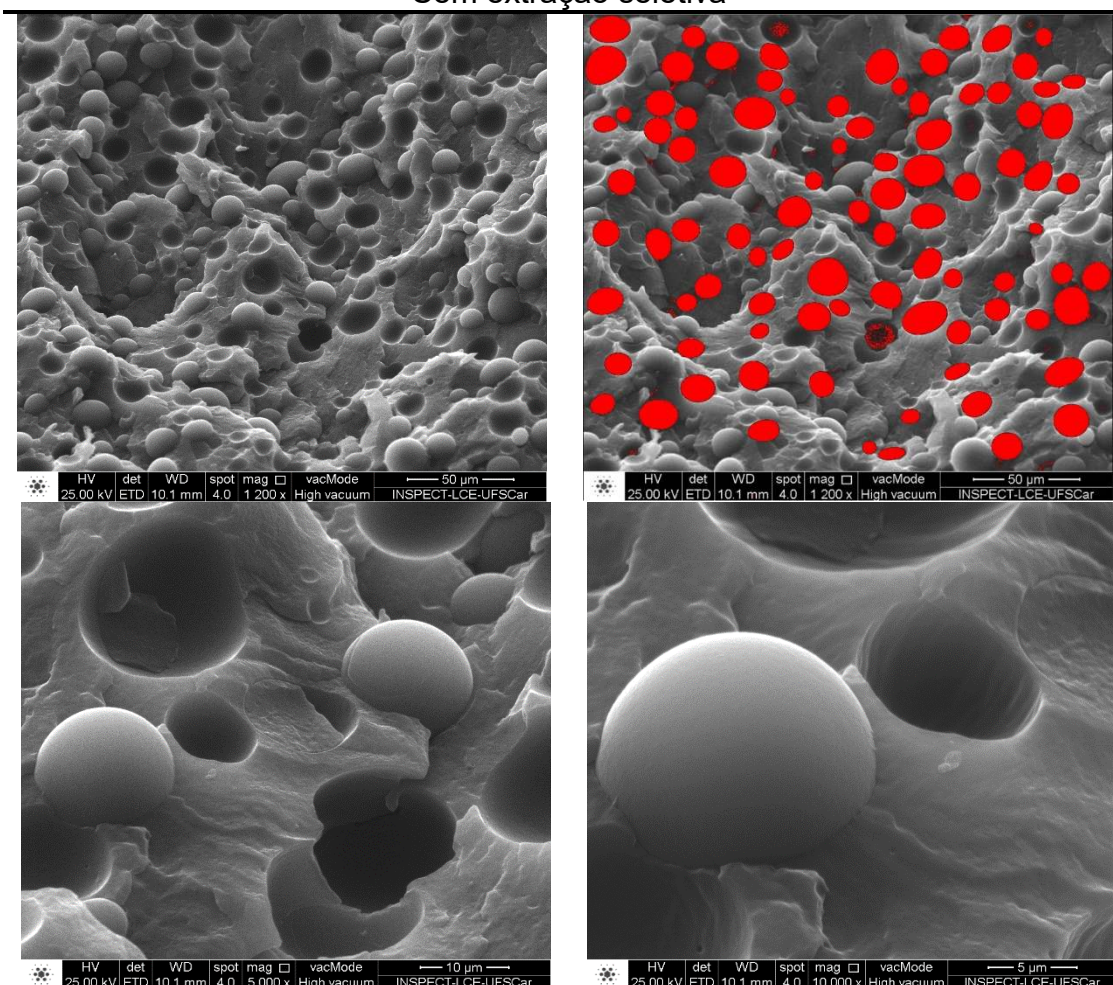


Figura 4.26 – Micrografias de MEV da fórmula 3 - 75%PCL/25%EVA após reometria oscilatória. A imagem com regiões em vermelho representa as esferas/poros utilizadas para o cálculo dos raios da fase dispersa.

Na Figura 4.27 é possível verificar com clareza os poros, gerados pela extração do PVB, distribuídos na matriz de EVA. O mesmo procedimento utilizado na blenda com EVA foi utilizado nesta amostra para o dimensionamento dos raios. Os poros mensurados possuem R_n igual a $1,42\mu\text{m}$, $R_{\bar{v}}$ igual a $2,29\mu\text{m}$ e a razão $R_{\bar{v}}/R_n$ igual a 1,62 sendo assim possível utilizar estes resultados na equação de Palierne (Equação 2.18). Nesta figura é possível verificar que existem poros com dimensões muito superiores aos que foram utilizados no cálculo dos raios. Estes poros são provavelmente regiões de PVB que não sofreram cisalhamento suficiente devido ao processamento em reômetro de

torque ou tiveram uma quebra de gota durante o processamento fora da região equatorial. Eles não foram utilizados, pois estão em pequenas quantidades quando comparado com os outros poros encontrados.

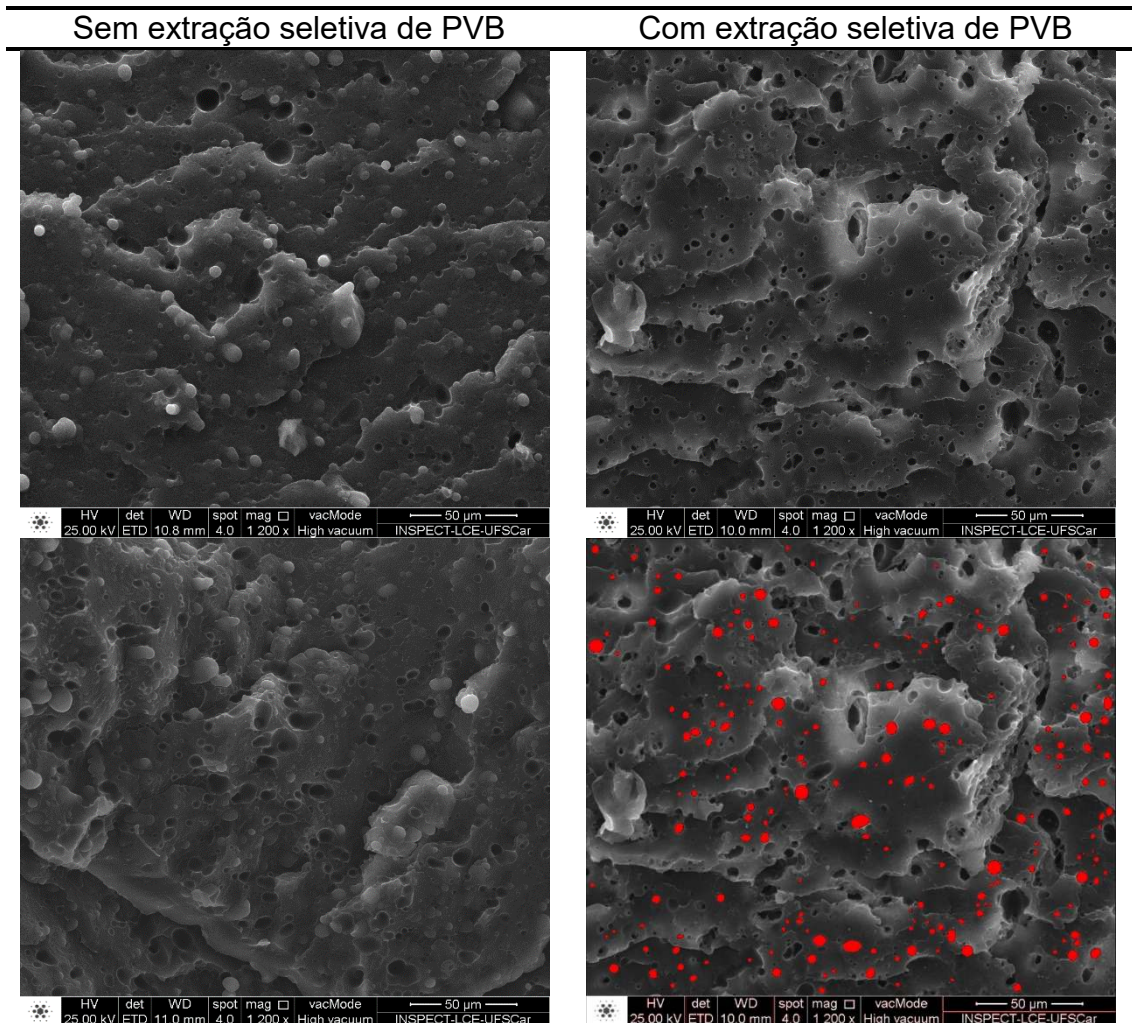


Figura 4.27 – Micrografias de MEV da fórmula 10 - 75%EVA/25%PVB após reometria oscilatória. A imagem com regiões em vermelho representa os poros utilizados para o cálculo dos raios da fase dispersa.

As Figuras 4.28 a 4.30 apresentam as micrografias das blendas ternárias após o ensaio de reometria oscilatória. Nestas três figuras é possível identificar regiões esféricas distribuídas homogeneamente na matriz PCL.

Sem extração seletiva de PVB

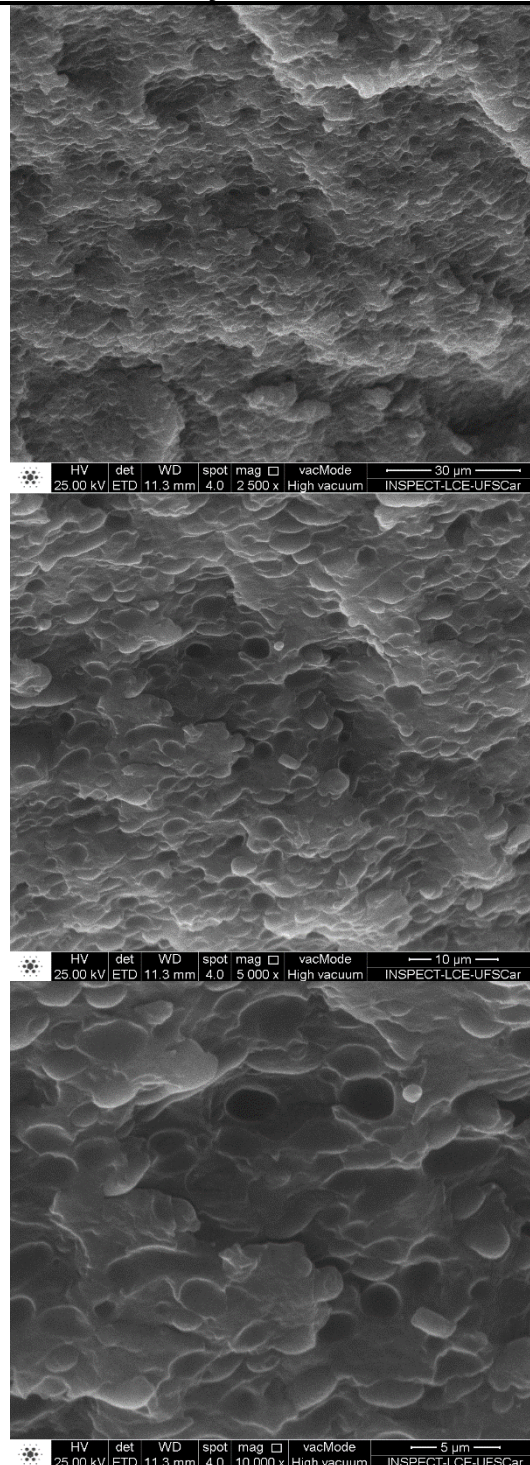


Figura 4.28 – Micrografias de MEV da fórmula 2 - 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA após reometria oscilatória.

Sem extração seletiva de PVB

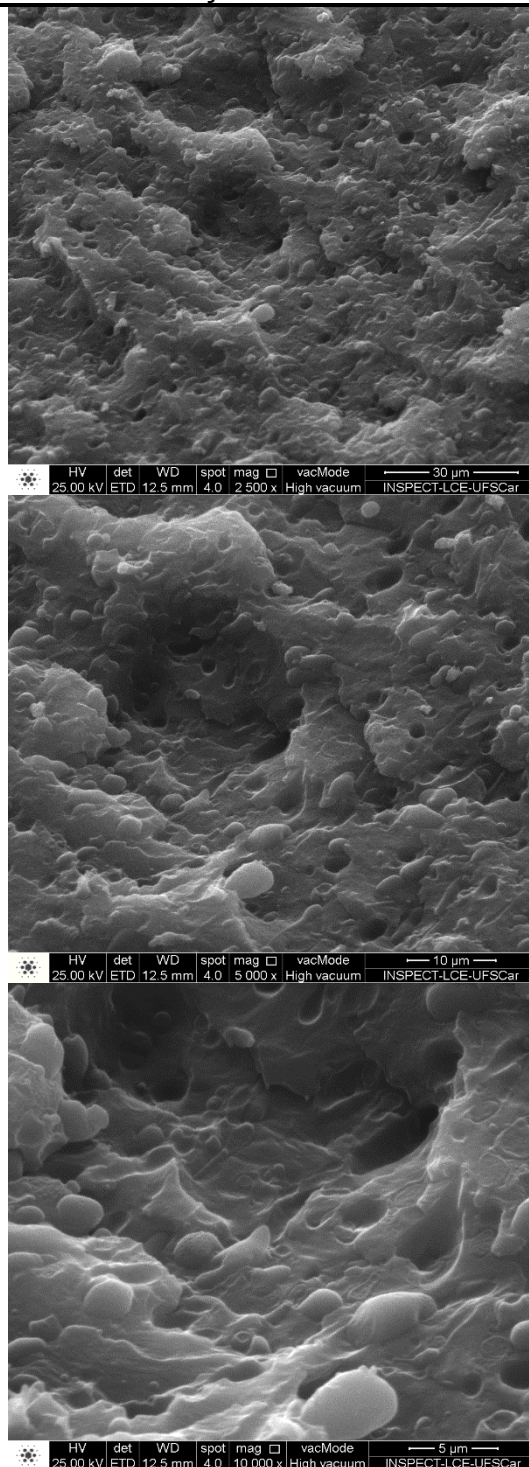


Figura 4.29 – Micrografias de MEV da fórmula 6 - 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA após reometria oscilatória.

Sem extração seletiva de PVB

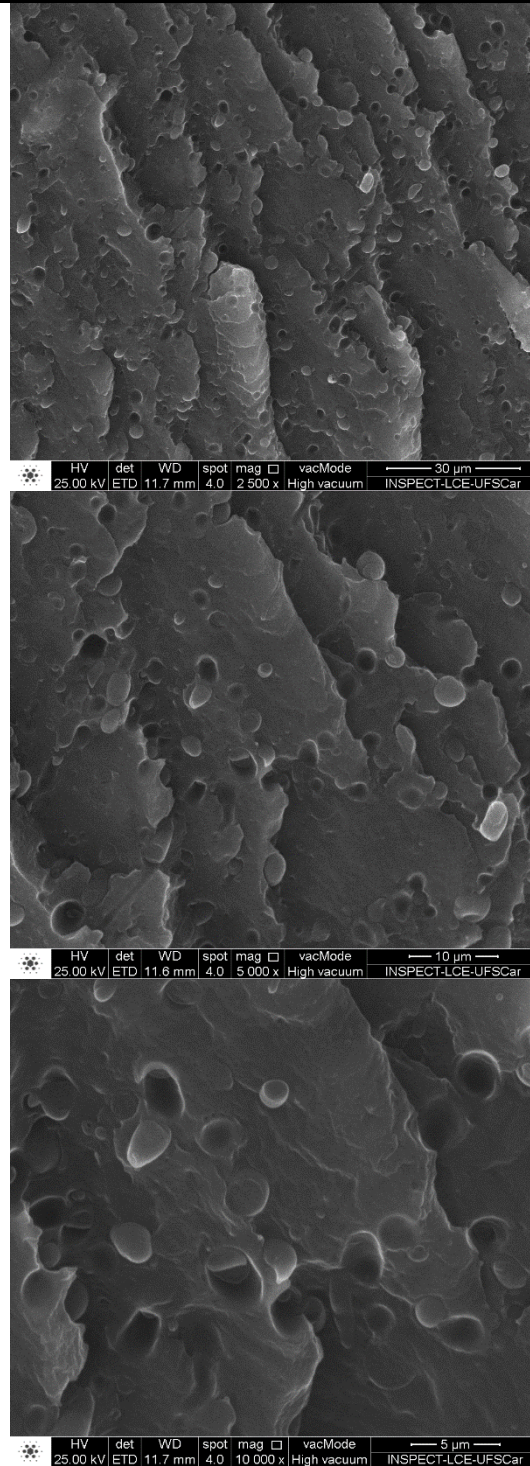


Figura 4.30 – Micrografias de MEV da fórmula 7 - 50%PCL/25%PVB/25%EVA após reometria oscilatória.

As esferas identificadas nestas imagens não são tão claras como as verificadas na blenda PCL/EVA (Figura 4.26) e também possuem dimensões inferiores quando comparada com as encontradas na blenda PCL/EVA. Isto ocorre mesmo na blenda 50%PCL/25%PVB/25%EVA que possui a mesma fração de 25% de EVA que a amostra PCL/EVA avaliada na Figura 4.26. Como todas as amostras passaram pelo mesmo processamento e procedimento de ensaio no reômetro oscilatório, eram esperadas morfologias dependentes de um molhamento parcial entre PCL, PVB e EVA, de molhamento completo de uma das fases em relação as outras duas ou uma combinação das duas anteriores. Como não foram encontradas nas blendas ternárias esferas de EVA claramente detectáveis ou regiões agudas de arrancamento de esferas, o molhamento parcial e a combinação de molhamento parcial e total foram descartados. Um resultado em que não são possíveis identificar as esferas de EVA com clareza somada a regiões de arrancamento de esferas não agudas são mais indicativos da formação de uma morfologia do tipo *core-shell* sendo o PVB a *shell* e o EVA o *core*. Este tipo de morfologia apresenta um molhamento total do PVB no PCL e também um molhamento total do PVB no EVA.

Este tipo de comportamento morfológico devido ao tipo de molhamento relacionado a blendas imiscíveis foi reportado por Ravati e Favis [95]. Nesse trabalho o molhamento total de uma das fases (B - PS) em relação as outras duas (A - HDPE e C - PMMA) estava de acordo com o esperado para os valores encontrados dos coeficientes de dispersão de Harkins (Equação 2.13). A tensão interfacial entre as fases A e C, as quais possuem baixa molhabilidade entre si, é superior à soma das tensões interfaciais entre AB e BC gerando um coeficiente de dispersão positivo distante de zero e dois negativos. Este tipo de blenda ternária pode gerar morfologias bem distintas variando-se a composição. Ravati e Favis reportaram 7 tipos diferentes [95]. Em nenhuma delas é possível uma morfologia em que as fases A e C entrem em contato se existir uma quantidade suficiente de B para formar um filme entre duas fases com baixa molhabilidade entre si.

Outra característica importante a ser verificada nas micrografias é o tipo de superfície gerada. A amostra da blenda binária PCL/PVB apresenta uma

superfície em que o arrancamento da fase dispersa não é possível ser identificada, mesmo em altos aumentos, se confundindo com a matriz PCL. A blenda EVA/PVB possui uma superfície em que é possível a identificação das partículas e poros, mas não com tanta clareza como o da blenda PCL/EVA. Já a blenda PCL/EVA apresentou um arrancamento da fase dispersa com superfície aguda e claramente distinta na matriz como também partículas facilmente identificáveis. A Figura 4.31 apresenta o comparativo entre as amostras. Este tipo de comportamento sugere uma variação do nível de afinidade entre os polímeros sendo a maior afinidade entre o PCL e o PVB e a menor entre o PCL e o EVA:

nível alto de afinidade - $PCL/PVB > PVB/EVA > EVA/PCL$ - nível baixo de afinidade

Esta característica de interação entre as fases contribui para uma melhor resistência mecânica em que a fase de PVB pode estar agindo como um agente compatibilizante entre a fase PCL e EVA.

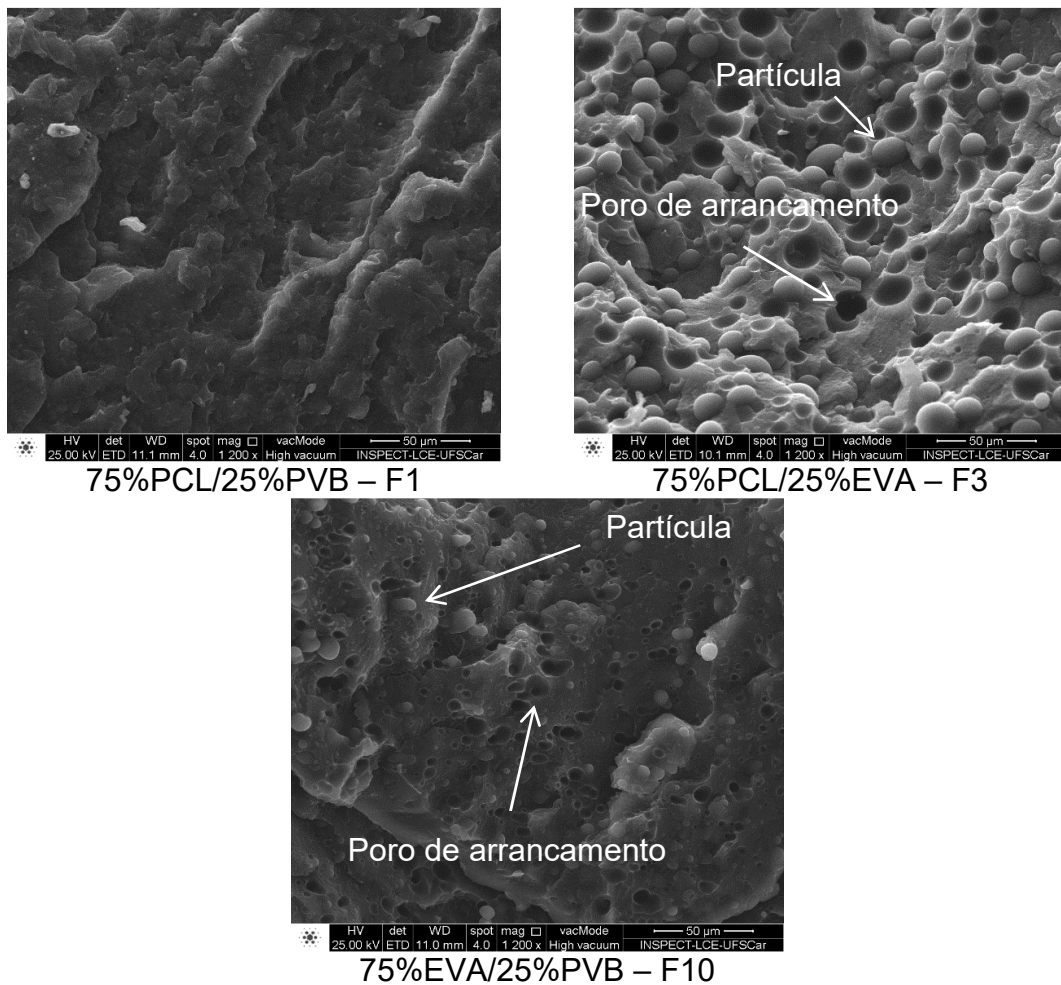


Figura 4.31 – Micrografias de MEV das fórmulas 1, 3 e 10 após reometria oscilatória sem extração seletiva. As setas apontam para regiões em que a identificação tanto dos poros quanto das partículas são diferentes entre as amostras após a fratura criogênica.

Uma maior precisão do comportamento relacionado a molhabilidade pode ser realizado com a avaliação das blendas ternárias após extração seletiva do PVB nas amostras de reometria oscilatória. No entanto não foi possível a realização de mais ensaios.

4.5 Reometria oscilatória utilizando placas paralelas

Inicialmente foram realizados ensaios de varredura de tensão para identificar a região viscoelástica linear e em modo varredura de tempo para verificar se as amostras sofriam algum tipo de modificação estrutural ou morfológica em períodos de 90min (tempo estimado do ensaio em modo varredura de frequência). Todas as amostras apresentaram comportamento

viscoelástico linear em tensões em torno de 200Pa (Figura 4.32) como também não apresentaram mudanças significativas de comportamento durante a varredura de tempo por um período de 90min. Sendo assim, todos os ensaios de varredura de frequência foram realizados com tensão de 200Pa entre 0,01 e 500rad.s⁻¹.

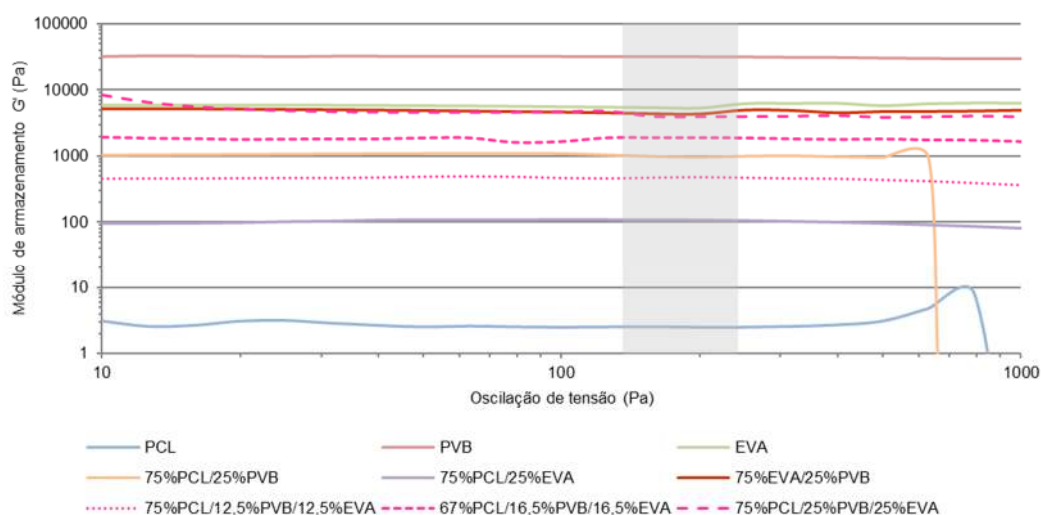


Figura 4.32 – Módulo de armazenamento vs. Oscilação de tensão obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas à 140°C.

A Figura 4.33 apresenta a viscosidade complexa em função da frequência angular das amostras analisadas. A amostra de PCL apresenta um platô newtoniano em quase toda a faixa de frequência analisada. Já as amostras de PVB e EVA apresentam características pseudoplástica sendo o PVB a amostra com maior viscosidade. As amostras poliméricas puras possuem uma tendência de igualarem sua viscosidade em altas frequências. Esta característica é ótima do ponto de vista de formação de gotas pequenas e bem dispersas na matriz em fluxo cisalhante (η_r próximo de 1).

Em relação às blendas binárias, aquela com 75%PCL/25%PVB apresentou viscosidade com valores entre o PCL e PVB puro com características pseudoplástica similares ao do PVB. A blenda com 75%PCL/25%EVA também apresentou viscosidade intermediária entre o PCL e o EVA, mas seu comportamento foi newtoniano, similar ao do PCL, até 10rad.s⁻¹. A blenda com 75%EVA/25%PVB apresentou uma viscosidade abaixo do EVA e do PVB, a qual não era esperada, com características muito similares ao do EVA puro. Já as

blendas ternárias apresentaram viscosidades intermediárias entre o PCL e o EVA com comportamento pseudoplástico. Com o aumento das frações dos componentes em menor quantidade a viscosidade aumentou, sendo a blenda 50%PCL/25%PVB/25%EVA possuindo valores muito similares ao do EVA puro. O aumento da inclinação da curva de viscosidade complexa ocorre com o aumento das frações dos componentes em menor quantidade, ou seja, quanto maior a fração de PVB, EVA ou PVB/EVA mais pseudoplástica é a blenda. Apenas a blenda EVA/PVB não apresentou um comportamento esperado com viscosidade abaixo de seus componentes puros possivelmente devido a uma degradação durante seu processamento em reometria de torque.

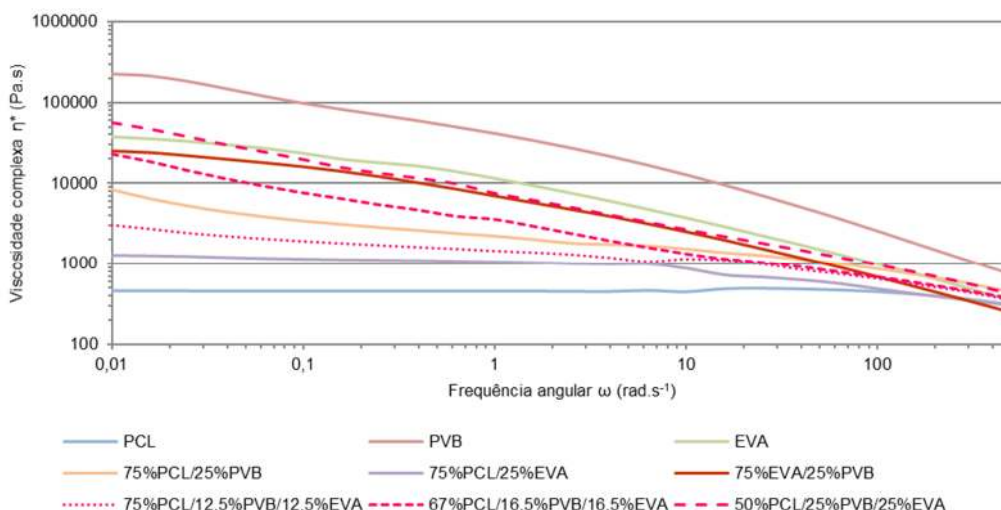


Figura 4.33 – Viscosidade complexa vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das matérias primas e blendas 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 75%PCL/25%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA e 25%PVB/75%EVA à 140°C.

Um indicativo de interação entre os polímeros de uma blenda pode ser analisado verificando a existência de um desvio positivo da viscosidade experimental da blenda quando comparada com a viscosidade teórica da blenda calculada pela regra da adição logarítmica da viscosidade proposta por Utracki [144]:

$$\log \eta_B = \sum_i \varphi_i \log \eta_i \quad (4.3)$$

Sendo $\log \eta_i$ a viscosidade do polímero puro i e φ_i a fração volumétrica do polímero puro i . Esta comparação pode ser utilizada apenas quando o ensaio

é realizado com tensão constante, como foram realizados, pois a tensão é contínua através da interface (quando não ocorre escorregamento entre camadas) enquanto a deformação não [144]. Esta regra prevê com certa precisão o comportamento de blendas miscíveis e, em blendas imiscíveis, podem ocorrer desvios negativos e positivos. Os desvios positivos da blenda (PDB – *positively deviating blend*) indicam uma interação significativa entre os polímeros da blenda em que a viscosidade e espessura da interfase são significativamente altas devido a um maior emaranhamento de moléculas nesta região. Desvios negativos da blenda (NDB - *negatively deviating blends*) são explicados, de forma simplista, pelo escorregamento entre camadas das fases. Para desvios negativos, em relação à regra de adição logarítmica para blendas binárias, a viscosidade pode ser calculada pela contribuição do escorregamento entre camadas e do termo de excesso:

$$\ln \eta = \ln \eta_L + \Delta \ln \eta^E \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{\eta_L} = \beta \left(\frac{w_1}{\eta_1} + \frac{w_2}{\eta_2} \right) \text{ ou } \frac{1}{\eta_L} = \left(\frac{w_1}{\eta_1} \right) + \left(\frac{w_2}{\eta_2} \right) + \theta \sqrt{\varphi_1 \varphi_2}$$

$$\Delta \ln \eta^E = \eta_{max} \{ 1 - [(\varphi_1 - \varphi_{1I})^2 / (\varphi_1 \varphi_{2I}^2 + \varphi_2 \varphi_{1I}^2)] \}$$

Sendo $\ln \eta_L$ a contribuição do escorregamento entre camadas (interface), $\Delta \ln \eta^E$ o termo de excesso, β fator de escorregamento entre camadas, θ fator característico do material proporcional a espessura e viscosidade da interface, η_{max} parâmetro que determina o efeito de desvio positivo da blenda e φ_{iI} a fração em que ocorre a inversão de fases em relação ao polímero i [116,144].

A partir dos resultados de viscosidade complexa dos polímeros puros foi calculada a viscosidade das blendas utilizando a regra logarítmica de adição (Equação 4.3) com os valores de viscosidade na frequência angular de $0,01 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ (

Tabela 4.11). Esta e outras frequências já foram reportadas na literatura [144-146]. As viscosidades experimentais das blendas também estão na mesma frequência. A Figura 4.34 apresenta os resultados de forma gráfica em que pode ser verificada que apenas a amostra 50%PCL/25%PVB/25%EVA apresentou uma viscosidade complexa experimental próxima ao do calculado pela regra logarítmica da adição. Este comportamento das outras amostras de blendas indica que, na fração utilizada das fases em menor quantidade, existe um desvio

negativo significativo. Ele pode ser justificado por uma baixa espessura e baixa viscosidade de uma possível interfase formada entre a matriz e as outras fases levando ao escorregamento na interface ou porque a imiscibilidade existente não permite a geração de uma interfase. No caso da baixa espessura e viscosidade de uma possível interfase formada, o escorregamento ocorre devido à baixa densidade de emaranhamentos na interfase, pois ela provavelmente é formada por finais de cadeia ou moléculas com baixa massa molar que são forçadas termodinamicamente a se difundirem para esta região [116]. Desta forma, o escorregamento entre camadas é facilitado e durante o ensaio reológico a viscosidade possui um desvio negativo do esperado. Caso não exista uma interfase devido à imiscibilidade das fases, o escorregamento ocorre devido a “falha” existente entre as fases sendo esta falta de interfase o mais provável de ter ocorrido.

Pelas imagens de MEV, o desvio negativo da blenda PCL/EVA aparenta ser a “falha” existente entre as fases devido a clareza para suas identificações. Já no caso das blendas PCL/PVB e EVA/PVB esta redução aparenta ser devido à baixa densidade de emaranhamento/espessura de uma possível interfase. Isto pode ser verificado pelo DMA do PCL/EVA em que ocorre um aumento da T_g com o aumento da fração EVA e na blenda PCL/PVB uma redução da T_g com o aumento de sua fração.

Tabela 4.11 – Resultados de viscosidade à frequência angular de $0,01\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e cálculos de viscosidade pelo regra logarítmica da adição.

Amostra	Viscosidade à $0,01\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$	
	Regra logarítmica de adição	Experimental
PCL	-	464
PVB	-	226302
EVA	-	38121
75%PCL/25%PVB	56355	8372
75%PCL/25%EVA	11525	1297
75%EVA/25%PVB	89573	24863
75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA	33940	3021
67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA	44656	23228
50%PCL/25%PVB/25%EVA	67427	55997

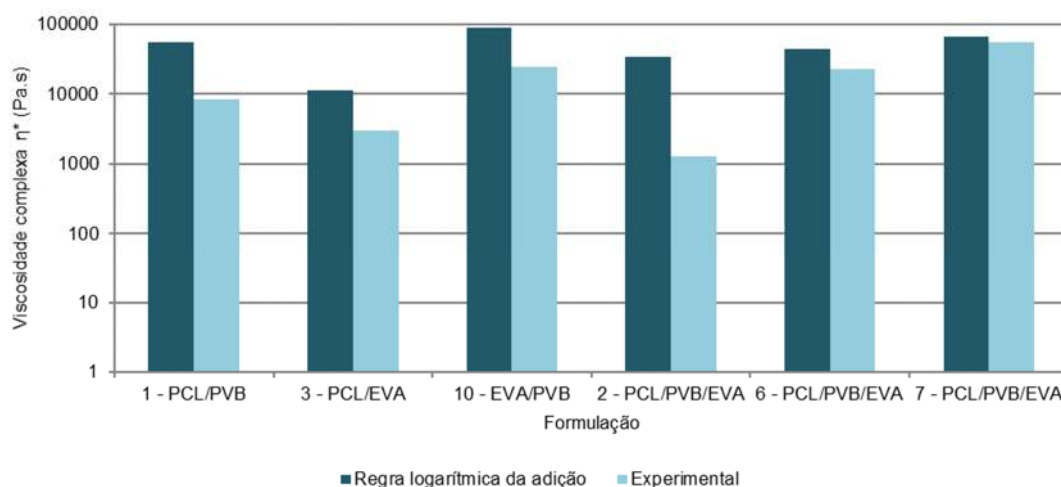


Figura 4.34 – Resultados de viscosidade à frequência angular de $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ e cálculos de viscosidade pelo regra logarítmica da adição para as formulações 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 75%PCL/25%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA e 25%PVB/75%EVA.

Não foram encontrados na literatura ensaios reológicos da blenda PCL/PVB e EVA/PVB, e apenas no trabalho de Moura et. al [63] e Wu et. al [66] são reportados para a blenda PCL/EVA. Nestes dois trabalhos os resultados reológicos reportados são para EVA com 28% de acetato de vinila. Para blendas com teor de 40 e 50% de PCL a viscosidade complexa se mostrou acima do calculado pela regra logarítmica da adição e para um teor com 80% de PCL um valor inferior ao da regra, como o verificado nesta tese para a formulação com 75% de PCL. Isto mostra que a blenda PCL/EVA possui um desvio negativo a positivo com o aumento da quantidade de EVA (NPDB - *negatively positively deviating blends*). Vale lembrar que este comportamento pode variar de acordo com o teor de acetato de vinila, temperatura de processamento e viscosidade dos polímeros puros.

A Figura 4.35 apresenta os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') das matérias primas puras. Em baixas frequências, os módulos de perda são maiores que os módulos de armazenamento de todas as matérias primas até $2,5 \text{ rad.s}^{-1}$. Acima desta frequência, G' possui valores superiores ao do G'' para o PVB (*crossover*). A mesma inversão ocorre para o EVA, mas à partir de $3,7 \text{ rad.s}^{-1}$. O PCL não apresenta esta inversão dos módulos possuindo

característica predominantemente viscosa em toda a faixa de frequência avaliada. Estes resultados mostram que o PCL possui um comportamento com maior característica viscosa do que o EVA e o PVB que apresentam uma característica mais elástica. O PVB e o EVA possuem valores de G' e G'' superiores ao do PCL mostrando que possuem maior elasticidade. Com o aumento da frequência, todos os polímeros possuem a tendência de igualar os módulos.

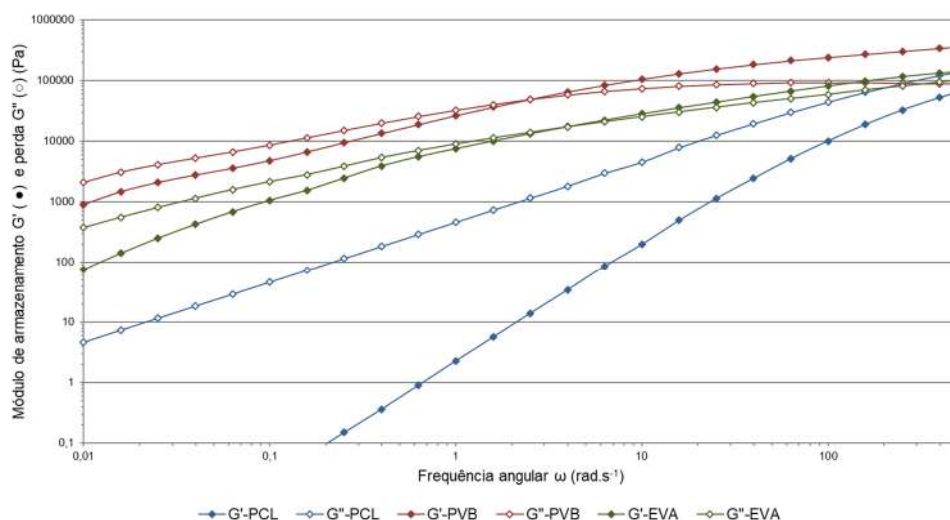


Figura 4.35 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para os polímeros puros à 140°C.

O comportamento das blendas binárias, apresentado na Figura 4.36, pode ser comparado com os respectivos polímeros puros. As blendas binárias PCL/PVB e PCL/EVA apresentam ambos os módulos G' e G'' com valores entre os módulos encontrados para os polímeros puros, sendo estes comportamentos esperados para blendas incompatíveis. O aumento dos módulos G' e G'' em relação ao PCL puro também é esperado devido as fases dispersas utilizadas nas blendas binárias possuírem estes módulos muito superiores aos do PCL. Esta resposta em baixas frequências de aumento de G' da blenda comparada com o PCL puro é devido a relaxação das partículas dispersas de PVB ou de EVA, que costuma acontecer em tempos longos. Este comportamento foi reportado Wu et. al [66] para a blenda de PCL/EVA. A blenda PCL/PVB não apresentou *crossover* e os módulos possuem valores muito próximos em toda a faixa de frequência avaliada. Já o PCL/EVA apresentou *crossover* em 469rad.s⁻¹

¹ e os módulos, em baixa frequências, possuem valores bem distintos convergindo para os mesmos valores com o aumento da frequência, como esperado. O valor de *crossover* apresentado ocorre em frequências acima do verificado nos resultados de Wu et. al [66] para a blenda 80%PCL/20%EVA, que foi de aproximadamente 50rad.s^{-1} , provavelmente devido a diferenças (viscosidade, teor de acetato de vinila) entre os EVA utilizados.

Em baixas frequências a blenda PCL/PVB apresentou uma característica, em G' , nomeada com “segundo platô”. Este tipo de comportamento normalmente está relacionado à formação de uma estrutura ordenada, por exemplo, uma estrutura aglomerada, um esqueleto ou uma estrutura de rede [147-149]. Esta estrutura pode ser inferida nos ensaios de MEV tanto das amostras injetadas como após os ensaios reológicos. Este platô pode ter sido formado devido a distribuição homogênea de finas partículas ou fibras muito próximas umas das outras com alta elasticidade em relação à matriz levando a uma resposta de G' como de uma rede percolada de PVB. A blenda PCL/EVA e EVA/PVB não apresentaram a mesma característica e também não apresentaram morfologia de formação de redes.

Diferente das blendas binárias com PCL, a blenda EVA/PVB apresentou os módulos G' e G'' abaixo dos seus respectivos polímeros puros em toda a faixa estudada. Este comportamento como também uma viscosidade complexa abaixo de seus respectivos polímeros puros não é esperada. Devido à alta viscosidade da mistura e verificação da dificuldade de extrusão no mesmo perfil de rosca das outras blendas, foi necessário o processamento desta blenda por reometria de torque. Mesmo a reometria de torque sendo menos severa que a extrusão neste caso, pode ter ocorrido degradação durante o processamento. Outra possibilidade é a migração de plastificante residual do PVB para a interface gerando um escorregamento na interface e conseqüente redução dos módulos e da viscosidade. Esta possibilidade é menos provável como apresentado nas discussões de DMA e também devido aos resultados das blendas ternárias que serão discutidos a seguir. A blenda EVA/PVB apresentou *crossover* em 7 rad.s^{-1} , acima dos respectivos polímeros puros, com os módulos muito próximos em toda a faixa avaliada.

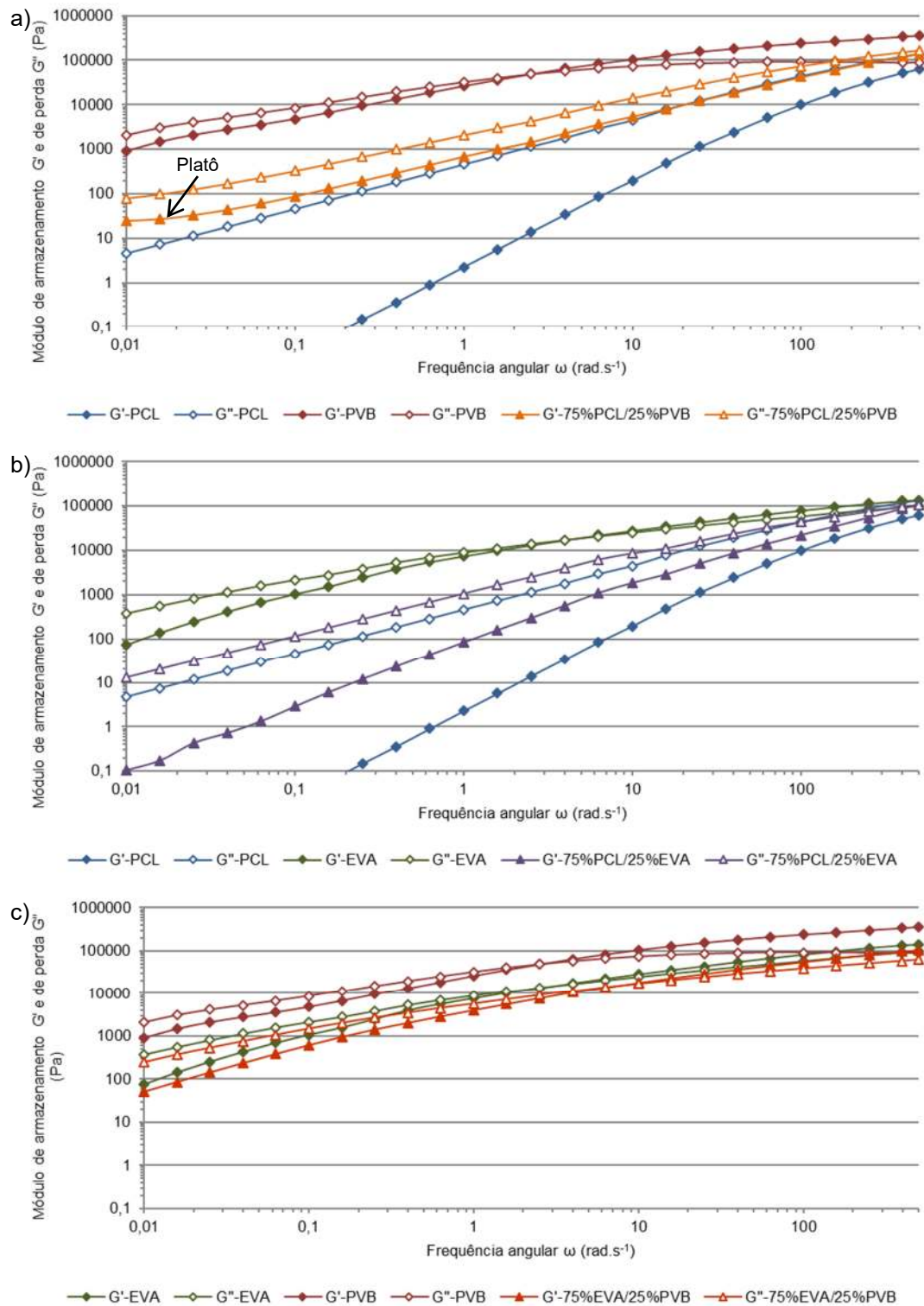


Figura 4.36 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para os respectivos polímeros puros e fórmulas a)75%PCL/25%PVB, b)75%PCL/25%EVA e c)75%EVA/25%PVB à 140°C.

O módulo complexo (Figura 4.37) e de armazenamento (Figura 4.38) das blendas binárias foram comparados com a equação reológica de estado proposta por Palierne (Equação 2.18) [121]. Os valores de ν_{12} e R_i foram variados entre 0,1 e 10mN/m e 1 a 100 μ m, respectivamente, e não modificaram significativamente as curvas teóricas, apesar de Yee apresentar simulações em que estes parâmetros modificam significativamente a curva de G' quando os dados apresentam o platô (G_p^0) [112]. O modelo de Palierne permite uma excelente concordância com os dados experimentais da blenda PCL/EVA. Já para as blendas PCL/PVB e EVA/PVB o modelo proposto não descreve satisfatoriamente os resultados experimentais principalmente em baixas frequências para o PCL/PVB. Este desvio em baixas frequências para a blenda PCL/PVB pode ser explicado devido à alta diferença de G' entre o PCL e o PVB utilizados. Desta forma, o PVB pode estar se comportando como esferas rígidas (sólido) disperso no PCL durante o ensaio oscilatório gerando este desvio do modelo de Palierne que foi desenvolvido para misturas viscoelásticas [66]. Já para o EVA/PVB a curva teórica é muito similar a experimental, mas deslocada para cima. Este deslocamento deve ter ocorrido pelo mesmo motivo que gerou a viscosidade e módulos abaixo do esperado.

Outro fator que pode estar influenciando nos resultados é uma possível percolação nas blendas. Mesmo já tendo sido utilizada com sucesso para a previsão de G^* , G' e G'' e cálculo de tensões interfaciais em blendas com 20% ou mais de fase dispersa [145,146,150,151], no caso das blendas desta tese uma possível percolação nas blendas PCL/PVB e EVA/PVB podem estar influenciando na previsão teórica de Palierne. A equação de Palierne não leva em conta a formação de estruturas percoladas ou estruturas complexas com *core-shell* [152] a não ser que sejam realizadas adaptações [153].

Apesar da concordância da equação de Palierne com os resultados experimentais do PCL/EVA, não foi possível determinar a tensão interfacial entre os polímeros da blenda. A dificuldade encontrada está relacionada a falta de variação da curva teórica com a variação dos valores de tensão interfacial. Mesmo utilizando valores muito altos ou muito baixos, a variação da curva teórica é pouco significativa não sendo possível identificar um valor adequado de tensão

interfacial. Não foi possível obter os tempos de relaxação utilizando o software Trios da TA. Desta forma, não foi possível tentar prever as tensões interfaciais entre o PCL e o EVA utilizando a equação de Harkins (Equação 2.13).

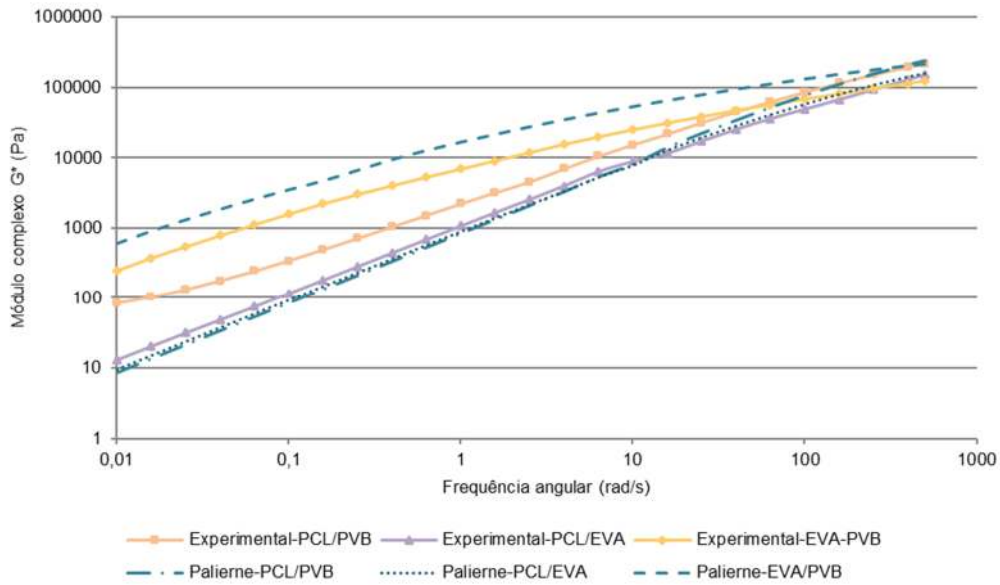


Figura 4.37 – Módulos complexo (G^*) vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/25%EVA e 75%EVA/25%PVB à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.

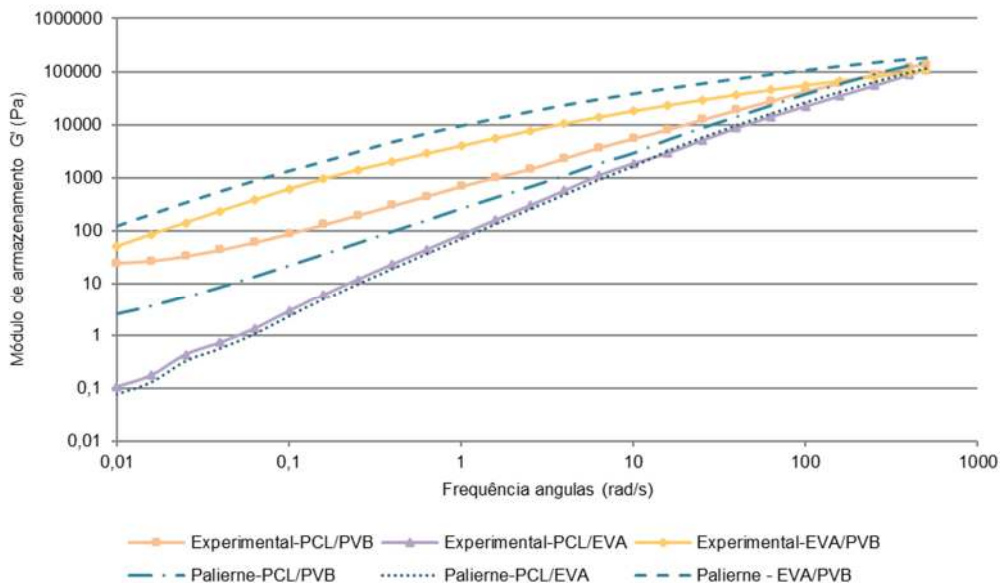


Figura 4.38 – Módulos de armazenamento (G') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas 75%PCL/25%PVB, 75%PCL/25%EVA e 75%EVA/25%PVB à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.

Na Figura 4.39 são apresentados os módulos G' e G'' das blendas ternárias e dos polímeros puros. As blendas ternárias apresentam um aumento gradativo dos módulos com o aumento da fração de PVB/EVA (1:1). Também ocorre uma redução da diferença dos valores dos módulos com o aumento da fração de PVB/EVA chegando a praticamente os mesmos valores em toda a faixa de frequência avaliada para a blenda com 50% de fase dispersa. Na Figura 4.40 são apresentada as curvas de coeficientes de amortecimento ($\tan \delta$) onde é possível verificar que, com o aumento da fração de PVB/EVA, o valor da $\tan \delta$ se aproxima de 1 em toda a faixa de frequência avaliada. Este resultado mostra que com esse aumento de fração a resposta elástica do material aumenta significativamente. Esta característica se deve a elasticidade muito superior (G') do PVB e do EVA comparado com o PCL puro. Desta forma, o PVB e o EVA retardam o processo de relaxamento das cadeias e, com o aumento de suas frações, o impedimento da relaxação se torna cada vez maior levando a um comportamento mais próximo de um sólido.

A blenda ternária com 25% de PVB/EVA (1:1) não apresenta *crossover*. Já as blendas com 33% e 50% apresentam *crossover* em $362\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e $170\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Estes valores são superiores aos do PVB e do EVA como esperado. Esse comportamento também está relacionado à maior elasticidade do PVB e do EVA. Quanto maior são suas frações maiores serão as contribuições elásticas levando a detecção do *crossover* dentro dos limites experimentais de frequência do equipamento, mesmo o PCL não apresentando tal característica nesta faixa de frequência. Quanto maiores as frações de PVB/EVA, as blendas ternárias mostram uma tendência que menores serão as frequências em que o *crossover* irá ocorrer chegando a valores próximos dos polímeros puros (PVB e EVA).

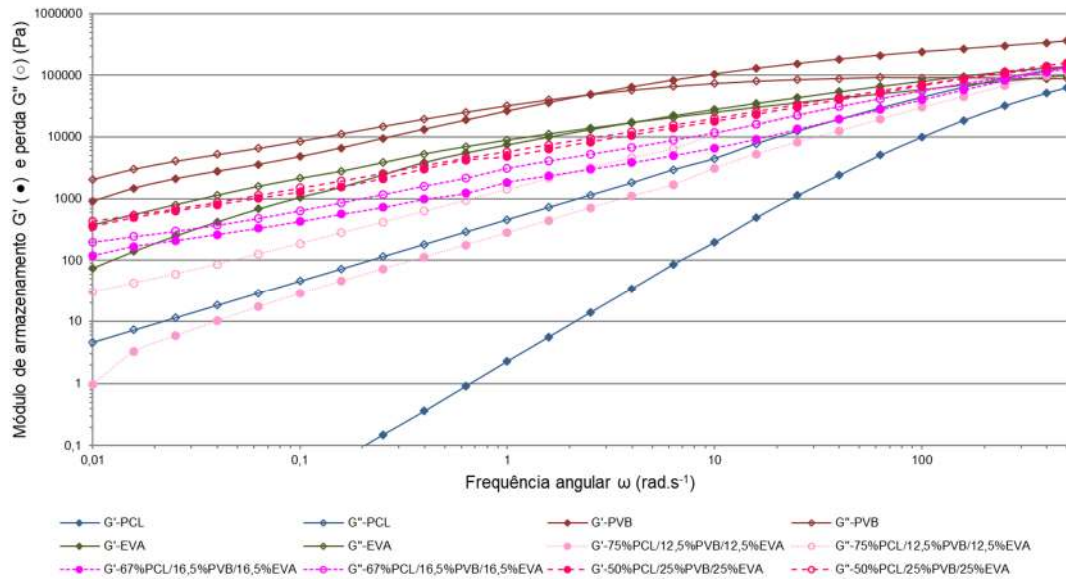


Figura 4.39 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para as blendas 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA, PCL, PVB e EVA à 140°C.

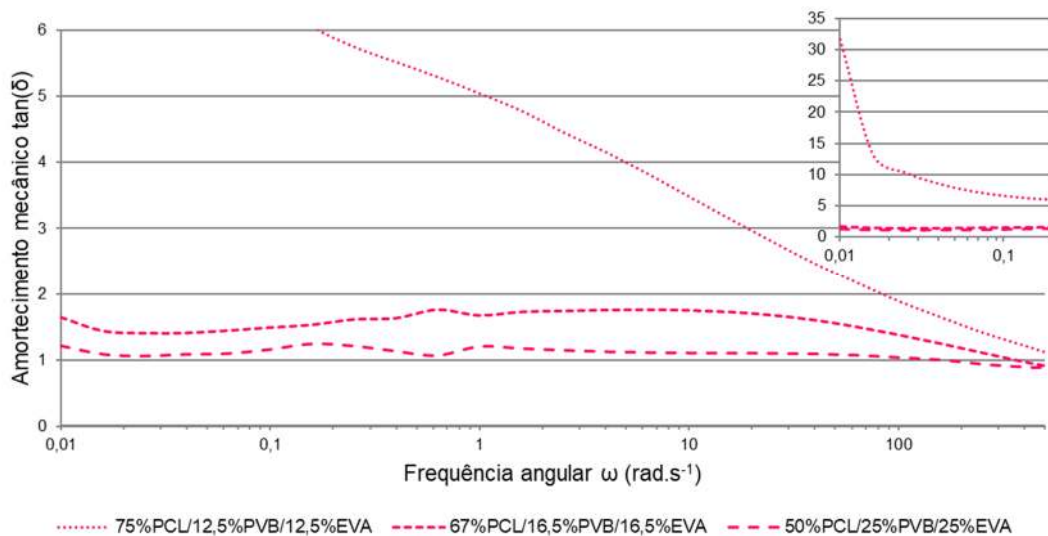


Figura 4.40 – Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para as blendas 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, 50%PCL/25%PVB/25%EVA, à 140°C.

A Figura 4.41 apresenta G' e G'' do PCL puro, blendas binárias e ternárias em função da porcentagem em massa de fase dispersa na frequência de 0,1 rad.s⁻¹. Nesta figura é possível verificar que G' aumenta significativamente quando as fases dispersas estão em 25%. O aumento de G' com a adição de

25% de fase dispersa segue a seguinte ordem do menor para o maior valor de G' :

$$\text{EVA} < \text{PVB/EVA} < \text{PVB}$$

Esta ordem é esperada para polímeros que são imiscíveis entre si. O EVA puro possui G' entre o PCL e o PVB. Sendo assim, G' da blenda PCL/EVA é esperado que seja inferior ao da blenda PCL/PVB e o G' da blenda PCL/PVB/EVA possuir um valor intermediário entre as duas blendas binárias (todas com a mesma fração de fase dispersa). O mesmo ocorreu com G'' em relação a sua variação com a adição de 25% das fases dispersas e a ordem dos valores em relação ao tipo de blenda, mas o aumento de G'' foi menor em comparação com G' . Outro parâmetro que pode ser analisado é a diferença entre G' e G'' . Com o aumento da fração de dispersa, a diferença entre os módulos é reduzida quando avaliados na mesma frequência, passando de 100% de diferença no PCL puro para 14% com a maior quantidade de fase dispersa PVB/EVA.

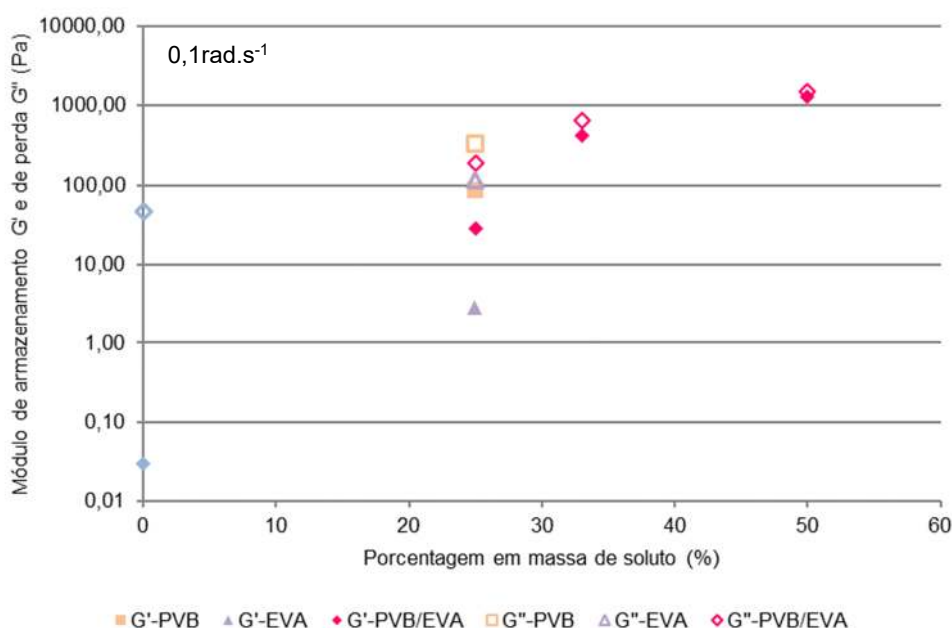


Figura 4.41 – Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') vs. fração de fase dispersa obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas para as fórmulas 1, 2, 3, 6, 7 e PCL à 140°C e 0,1rad.s⁻¹.

O módulo complexo (Figura 4.37) e de armazenamento (Figura 4.38) das blendas ternárias também foram comparados com a equação reológica de

estado proposta por Palierne (Equação 2.18) [121]. O modelo não permite uma boa concordância com os dados experimentais das blendas ternárias. Provavelmente esta falta de concordância está relacionada a possíveis estruturas morfológicas complexas formadas de co-continuidade e *core-shell* que aparentam ter sido formadas pela análise dos resultados de MEV. A proposta de Palierne necessita de fases dispersas com morfologia de gotas.

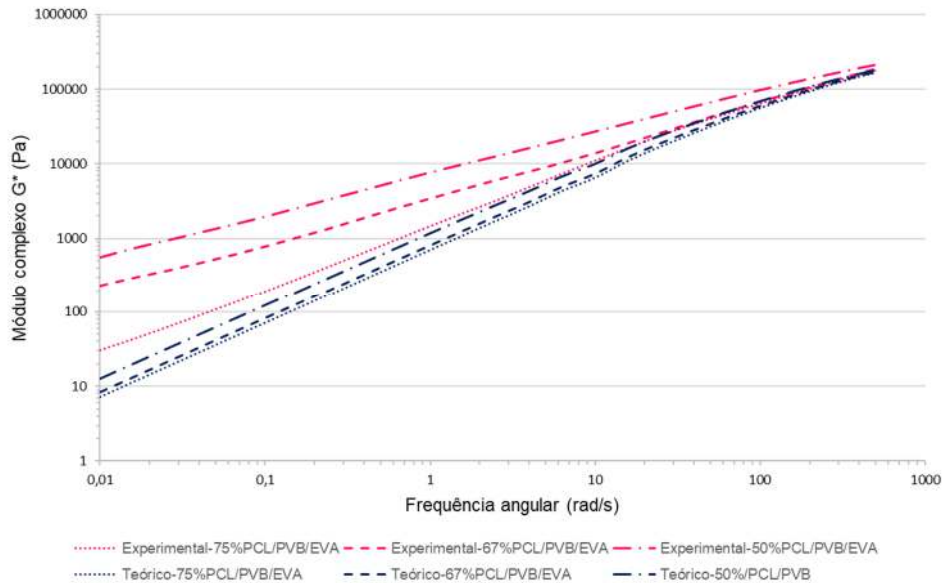


Figura 4.42 – Módulos complexo (G^*) vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas ternárias à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.

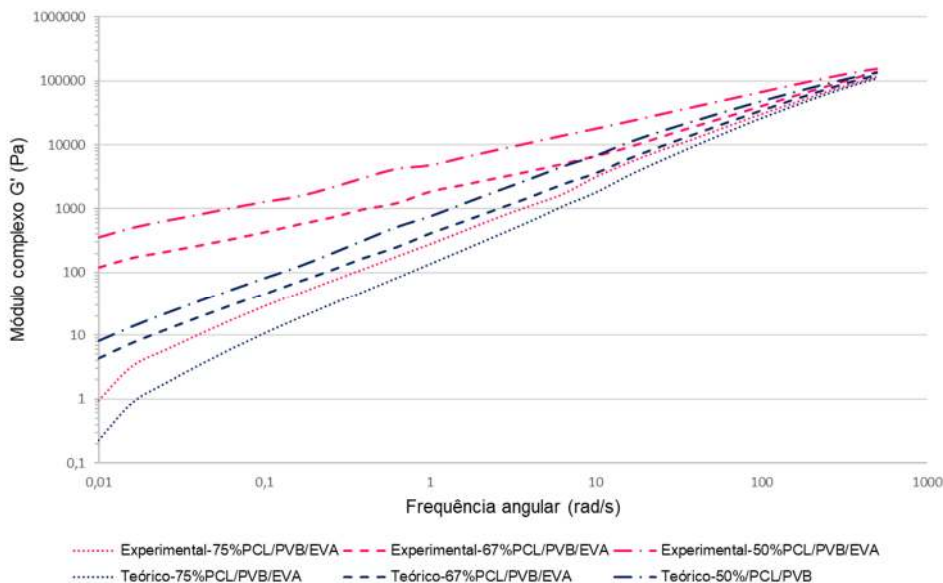


Figura 4.43 – Módulos de armazenamento (G') vs. frequência angular obtidos por reometria oscilatória de placas paralelas das blendas ternárias à 140°C e o cálculo teórico por Palierne.

4.6 Propriedades Mecânicas em Tração

A Tabela 4.12 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tração para as nove formulações propostas ensaiadas como também para os polímeros puros utilizados nas formulações. A Figura 4.44 apresenta a curva média tensão vs. deformação em tração de cada uma das amostras ensaiadas.

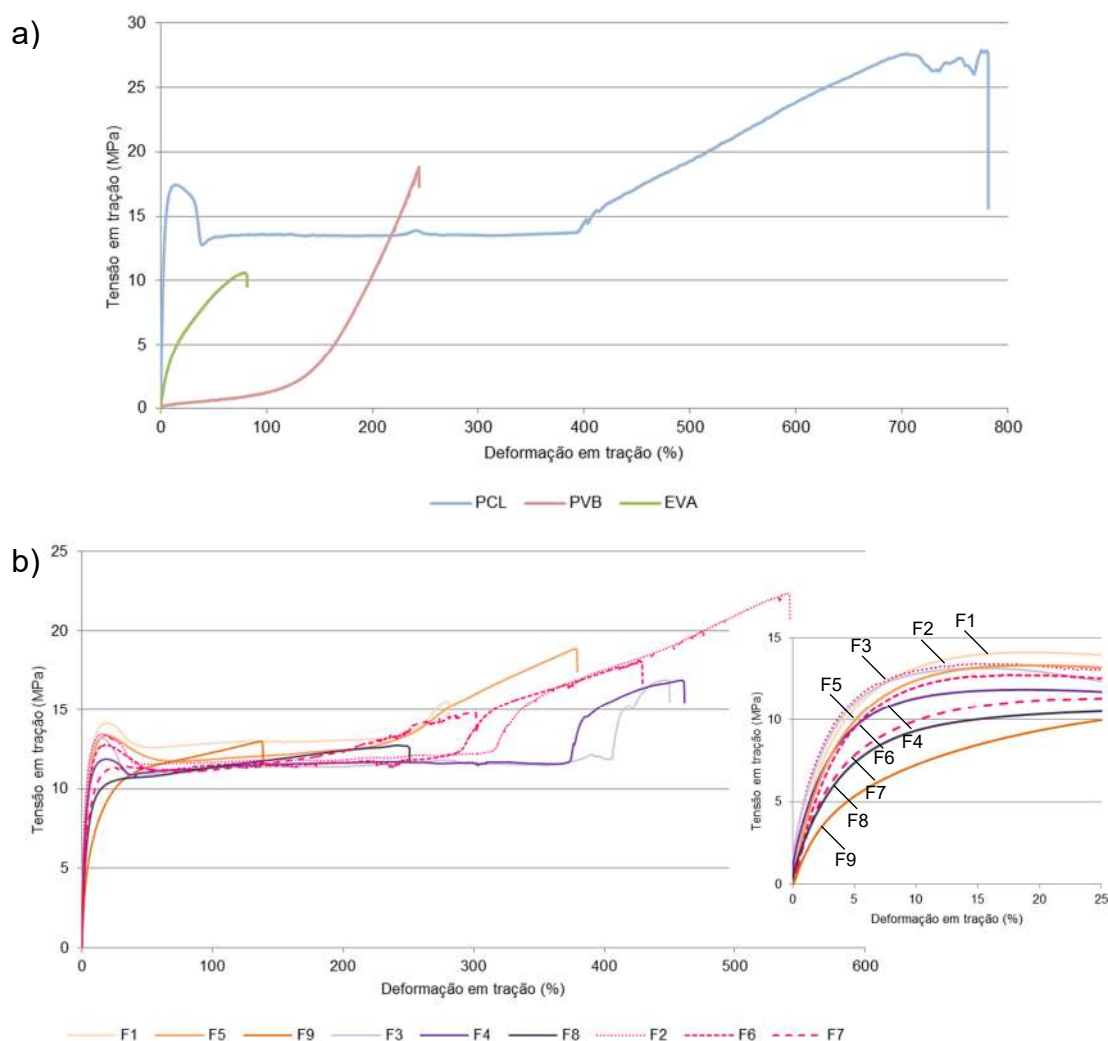


Figura 4.44 – Curvas médias de tensão vs. deformação em tração a) das matérias primas e b) das formulações. F1:75%PCL/25%PVB, F2: 75%PCL/12,5%PVB/12,5%EVA, F3: 75%PCL/25%EVA, F4: 67%PCL/33%EVA, F5: 67%PCL/33%PVB, F6: 67%PCL/16,5%PVB/16,5%EVA, F7: 50%PCL/25%PVB/25%EVA, F8: 50%PCL/50%EVA e F9: 50%PCL/50%PVB.

Tabela 4.12 – Resumo dos resultados do ensaio de tração das formulações propostas.

Fórmula	% em massa			Módulo elástico (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
	PCL	PVB	EVA		
1	75	25	-	765 ± 87,9	14,2 ± 0,36
2	75	12,5	12,5	808 ± 73,5	13,4 ± 0,45
3	75	-	25	840 ± 366	13,2 ± 0,13
4	67	-	33	644 ± 54,1	11,9 ± 0,30
5	67	33	-	979 ± 142	13,4 ± 0,41
6	67	16,5	16,5	834 ± 57,1	12,8 ± 0,23
7	50	25	25	778 ± 327	11,4 ± 0,27
8	50	-	50	513 ± 197	10,2 ± 0,27
9	50	50	-	650 ± 237	10,6 ± 0,37
PCL	100	-	-	783 ± 111	17,2 ± 0,23
PVB	-	100	-	12,3 ± 4,1	-
EVA	-	-	100	92,9 ± 14,7	-

O PCL é um polímero semicristalino que, durante o ensaio de tração, apresenta três regiões de deformação: região elástica, *cold drawing* e enrijecimento devido deformação (*strain hardening*). Esta última fase se estende por aproximadamente 50% da deformação. O EVA possui apenas dois estágios de deformação que são a região elástica e o enrijecimento devido a deformação. A não existência do estágio de *cold drawing* possivelmente é devido à baixa cristalinidade do EVA. O PVB apresenta uma pequena região elástica e o restante se comporta como uma região de enrijecimento devido à deformação, similarmente a um elastômero.

Durante o ensaio de tração de alguns tipos de polímeros semicristalinos, o corpo de prova é submetido a uma tensão uniaxial gerando uma deformação que possui três estágios. O primeiro estágio de deformação é a deformação elástica em que os *clusters* de lamelas cristalinas (empilhamento de lamelas interconectadas por fase amorfa formando os esferulitos) são fragmentados até que a tensão de limite de escoamento seja atingida. Após este primeiro estágio ocorre o *cold drawing* que consiste no alinhamento, na direção da tensão aplicada, dos fragmentos dos clusters de lamelas gerando o empescoamento. Este alinhamento ocorre devido ao desemaranhamento e estiramento das

cadeias de moléculas pertencentes à fase amorfa. Estas cadeias estão interconectadas entre as lamelas pertencentes aos fragmentos dos *clusters*. Finalmente, o terceiro estágio é o enrijecimento devido à deformação em que as cadeias de fase amorfa entre as lamelas são estiradas até se desconectarem ou romperem a ligação entre os fragmentos de lamelas adjacentes [149,154].

O comportamento das curvas de tração das blendas com até 33% de fase(s) dispersa(s) são bem similares ao do PCL puro, seja ela PVB, EVA ou PVB/EVA. Todas as blendas possuem três regiões de deformação. As fórmulas com PVB (F1: 25% e F5: 33%) e PVB/EVA (F2: 12,5%PVB/12,5%EVA e F6: 16,5%PVB/16,5%EVA) possuem uma região menor de *cold drawing* que as com EVA (F3: 25% e F4: 33%), sendo estas últimas muito similares ao PCL puro. Com o aumento da(s) fase(s) dispersa(s) para 50%, a região de *cold drawing* é bem discreta (PVB/EVA-F7) ou inexistente (PVB-F9 e EVA-F8). Esta modificação no comportamento das curvas pode estar relacionada à cristalinidade das amostras visto que uma das fases dispersas possui baixa cristalinidade (EVA) e o outra é amorfa (PVB).

As Figuras 4.45 e 4.46 apresentam as variações das propriedades de interesse em tração – módulo elástico e tensão de escoamento - das formulações utilizadas e do PCL puro.

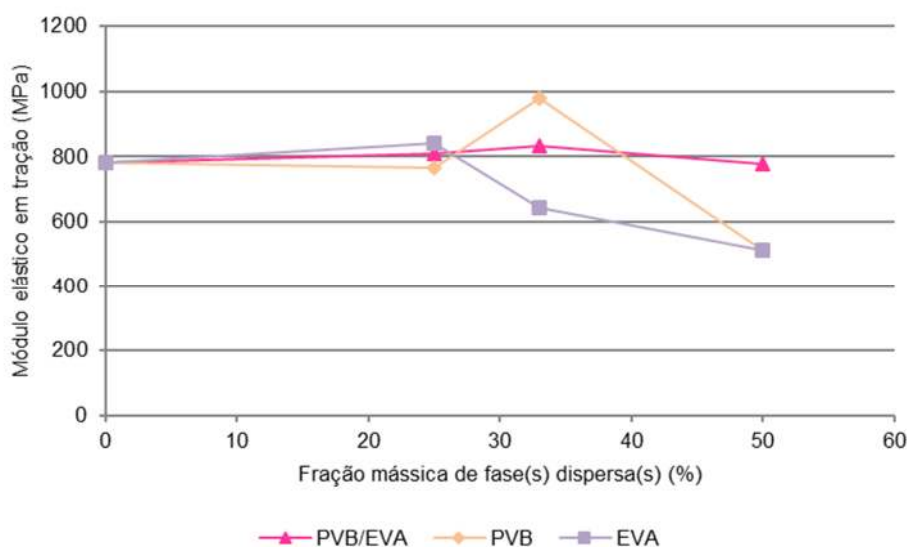


Figura 4.45 – Variação do Módulo de Young em função da quantidade de fase dispersa no PCL.

A variação do módulo elástico com o aumento da fração de PVB não segue um padrão esperado, pois devido ao módulo do PVB ser inferior ao do PCL era esperada uma redução gradual do módulo de elasticidade. Ao invés disso, não ocorreu uma diferença significativa quando adicionado 25% de PVB e com 33% PVB ocorreu um aumento do módulo. Já com 50% ocorre uma redução muito significativa do módulo abaixo do valor do PCL puro.

Este aumento de módulo de elasticidade já foi reportado por Yang et. al [46], mas para frações mássicas de 0,1 a 0,7% de PVB. Neste trabalho também é apresentado a cristalinidade dos corpos de prova após injeção e com tratamento térmico (resfriamento à 10°C/min). Os corpos de prova injetados possuem uma cristalinidade muito superior ao dos materiais que sofreram tratamento térmico e majoritariamente superior ao do PCL puro. Wu et. al [46] e Lee et. al [42] reportaram que quanto maior a fração de PVB menor a densidade de nucleação, menor a taxa de crescimento e maior o diâmetro dos esferulitos formados. Estas conclusões foram embasadas em condições de tratamento térmico específicos – chegando à 5h à 41°C e esferulitos com 1,2mm de diâmetro (os estudos foram realizados com até 10% de PVB).

Devido à interação polar entre o PVB e o PCL, o PVB amorfo fica alocado entre as lamelas de PCL [42], sendo esta a provável causa da dificuldade de cristalização, redução de taxa de nucleação e grande diâmetro de esferulito. No entanto, em condições onde ocorre choque térmico (injeção com o molde frio) o nível de nucleação aumenta significativamente [46], formando esferulitos pequenos e, como citado anteriormente, uma maior cristalinidade do material (até 52% em comparação com 40% do PCL puro). Estes resultados apontam para uma interação entre o PVB e o PCL.

A diferença de cristalinidade pode explicar o aumento do módulo na blenda 67%PCL/33%PVB quando comparado ao PCL puro. A blenda 50%PCL/50%PVB possui um menor módulo provavelmente também relacionado a cristalinidade. Ao se adicionar uma fração alta de PVB (50%) a cristalinidade provavelmente está reduzida podendo até existir uma fase contínua de PVB. Desta forma, a amostra possui um grande volume de fase amorfa, o que leva a redução do módulo elástico.

As formulações com EVA seguem um padrão de redução do módulo com o aumento de sua porcentagem na blenda como esperado a partir de 33%. Com 25% não ocorre uma variação significativa do módulo. Este resultado pode ser devido ao tratamento térmico que o corpo de prova sofreu durante a injeção. Não foi encontrado na literatura informações sobre as propriedades mecânicas desta blenda em que a fração majoritária era do PCL. Os resultados reportados por Moura et. al [62,63] para a blenda PCL40%/EVA60% mostram que a adição do PCL eleva significativamente a rigidez da blenda em relação ao EVA puro. Desta forma, a redução do módulo com a adição do EVA acima de 33% no PCL está de acordo com o reportado.

Em relação às formulações com PVB/EVA, os resultados demonstram que a variação de suas porcentagens estudadas na blenda ternária não altera significativamente o módulo, estabilizando o seu valor em torno de 800MPa. Este comportamento não era esperado, pois com o aumento de dois polímeros com menor módulo que o do PCL esperava-se a redução gradativa desta propriedade. Devido à interação do PVB com o PCL ocasionando em um aumento da cristalinidade do PCL dependendo do tratamento térmico e consequente aumento do módulo em certas frações de PVB, a mistura ternária provavelmente possui uma cristalinidade similar ao do PCL puro.

A formulação com fração de 33% de PVB na blenda binária PCL/PVB possui o maior módulo e sua razão é de 2:1 - PCL:PVB. Esta é a mesma razão entre o PCL e o PVB existente na fórmula 7: 2:1:1 – PCL:PVB:EVA. Este módulo próximo ao do PCL e inferior ao da blenda PCL/PVB com até 33% de PVB pode ser devido ao tratamento térmico que os corpos de prova foram submetidos ou devido ao EVA que, como visto na blenda binária (PCL/EVA), reduz o módulo com o aumento de sua fração na blenda. Desta forma, é possível que existam dois fatores concorrentes para a manutenção do módulo com o aumento das fases dispersas: o aumento do PVB, até certa fração, aumenta a cristalinidade do PCL levando a um aumento do módulo e o aumento do EVA gera uma redução do módulo.

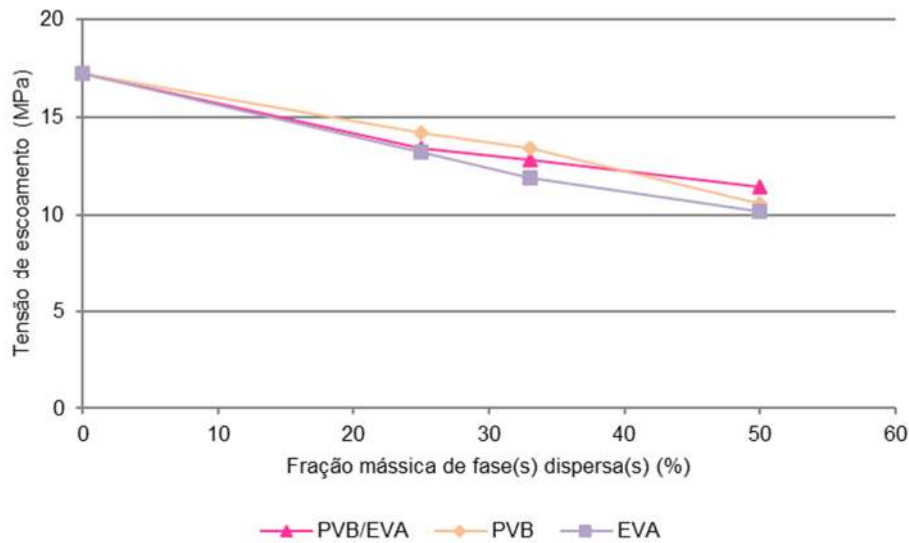


Figura 4.46 – Variação das propriedades em tração de tensão de escoamento.

Os resultados de tensão de escoamento das blendas foram todos abaixo do escoamento do PCL puro. A variação existente desta propriedade não é significativa, ocorrendo entre 10MPa (50% de EVA) e 14MPa (25% de PVB). Isto demonstra que a variação da porcentagem das fases dispersas possui pouca influência na tensão de escoamento. Yang et. al [46] reportou que frações reduzidas de PVB no PCL podem aumentar a tensão de escoamento, o que não foi observado neste trabalho. Moura et. al [62,63] reportou que, dependendo do tipo do EVA, a tensão de escoamento em relação ao EVA puro pode aumentar ou reduzir com a adição de PCL. Portanto as diferenças encontradas entre este trabalho e os citados podem ser devido ao tipo de tratamento térmico ou tipo de matéria prima utilizada.

Com estes resultados é possível verificar que a blenda ternária não possui variações significativas do módulo elástico como também da tensão de escoamento ao variar a fração de fases dispersas – PVB/EVA - 1:1 – entre 25 e 50%. A redução da tensão de escoamento em relação ao PCL puro foi entre 22% e 33%. Para o produto estes resultados são excelentes, pois os custos de matéria prima podem ser reduzidos significativamente utilizando uma blenda ternária com 50% de PVB/EVA. Vale ressaltar que esta blenda possui propriedades mecânicas em tração similares ao PCL puro existindo a possibilidade de serem melhoradas com tratamentos térmicos adequados.

4.7 Ensaio de Impacto

A Tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de impacto Charpy para as nove formulações propostas como também para o PCL puro. Devido à alta resistência ao impacto, as amostras de PVB e EVA puros não foram ensaiadas, pois foram testados alguns corpos de provas e eles não romperam. A Figura 4.47 apresenta a variação das propriedades de impacto das formulações utilizadas e do PCL puro. Apesar dos corpos de prova das blendas binárias 50%PCL/50%PVB e 50%PCL/50%EVA não terem fraturado, o valor da resistência ao impacto foi apresentado como referência para facilitar uma comparação entre amostras.

Tabela 4.13 – Resumo dos resultados de impacto das formulações propostas.

Fórmula	% em massa			Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m ²)	Tipo de quebra
	PCL	PVB	EVA		
1	75	25	-	9,10 ± 0,5	P
2	75	12,5	12,5	5,69 ± 0,5	C
3	75	-	25	6,81 ± 1,2	C
4	67	-	33	10,72 ± 0,8	P
5	67	33	-	10,28 ± 0,3	P
6	67	16,5	16,5	7,06 ± 0,8	7C/3P
7	50	25	25	24,04 ± 1,7	P
8	50	-	50	39,54* ± 2,7	NB
9	50	50	-	44,21* ± 3,2	NB
PCL	100	-	-	6,13 ± 0,45	7C/3H
PVB	-	100	-	-	-
EVA	-	-	100	-	-

*valores apenas de referência, visto que os corpos de prova não romperam.

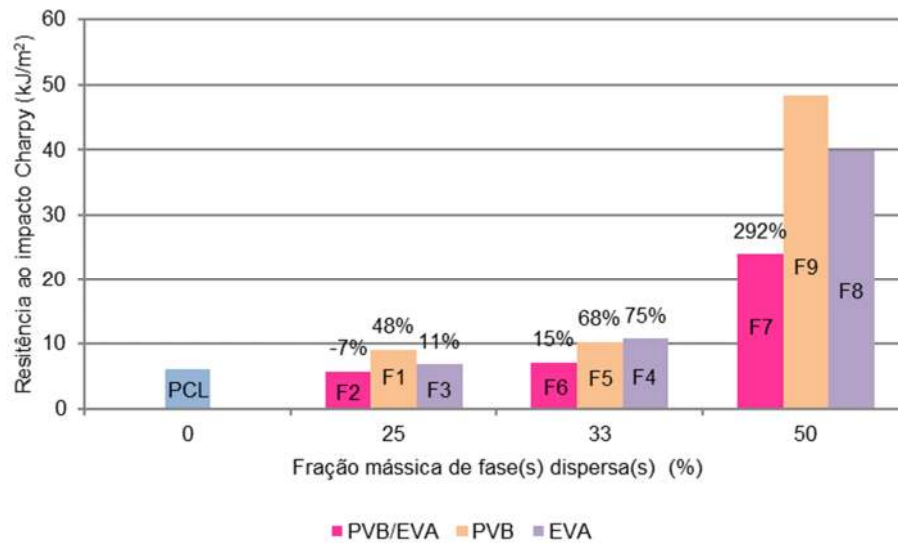


Figura 4.47 – Variação das propriedades em impacto Charpy das formulações ensaiadas.

Em relação às superfícies de fratura, os corpos de prova de PCL e das formulações com 25 e 33% de fase dispersa apresentaram pouca deformação na superfície se concentrando na região logo abaixo do entalhe e laterais dos corpos de prova. Já os corpos de prova das formulações com 50% de fase dispersa apresentaram superfície com alta deformação. As formulações das blendas 50%PCL/50%EVA e 50%PCL/50%PVB não fraturaram mas geraram uma pequena superfície de fratura logo abaixo do entalhe a qual foi possível verificar uma alta deformação. A Figura 4.48 apresenta as superfícies de fraturas das amostras analisadas.

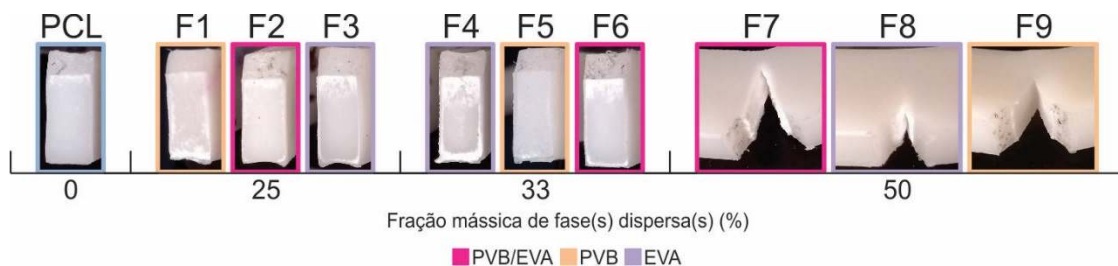


Figura 4.48 – Imagens representativas das fraturas após ensaio de impacto Charpy das formulações ensaiadas.

Para as fórmulas com PVB, o aumento da resistência ao impacto ficou dentro do esperado. Com o aumento de sua fração maior foi a resistência ao impacto, pois com a adição de polímeros flexíveis gerando blendas poliméricas é esperado este aumento da resistência ao impacto. A blenda com 50% de PVB

apresentou uma alta resistência ao impacto em que não ocorreu a ruptura dos corpos de prova. Esta alta resistência se deve provavelmente a formação de um co-contínuo de PCL e PVB em que esta morfologia pode gerar a maior resistência ao impacto da blenda [155]. Como verificado nos ensaios de MEV o PVB, quando em 50%, aparenta formar um contínuo fibrilar no interior do PCL sendo possível uma alta absorção de energia de impacto por esta estrutura.

As fórmulas com EVA também apresentaram um comportamento esperado, mas com um aumento baixo da resistência ao impacto na fração com 25%. Como apresentado anteriormente no item sobre as propriedades em tração, o PCL possui uma cristalinidade que sofre grande influência das condições de processamento. Visto que não foi possível controlar a temperatura do molde durante as injeções, este pode ser um fator que levou ao baixo aumento da resistência ao impacto na fórmula com 25% de EVA. Outro fator pode ser a incompatibilidade entre as fases, como verificado no ensaio de MEV e o baixo valor de G' , em que existe uma interface de baixa resistência entre o PCL e o EVA facilitando a fratura quando a morfologia do EVA não é contínua. Os corpos de prova com 50% de EVA também não sofreram fratura e sua possível explicação é também a formação de um contínuo de EVA que aumenta significativamente a resistência ao impacto.

Os resultados das blendas binárias apresentam uma diferença significativa em frações até 33%. Desta forma, é possível que a interação entre o PCL/PVB seja significativamente superior quando comparada com o PCL/EVA justificando a diferença de performance no ensaio de impacto. Estes resultados são influenciados pela morfologia formada que, pelos resultados de MEV, possuem características bem distintas. No entanto, como a morfologia é muito sensível a vários parâmetros, um controle adequado do processamento pode levar a variações significativas.

As blendas ternárias com PVB/EVA apresentaram um comportamento inesperado. Com fração de 25% ocorreu uma redução pequena da resistência ao impacto. Quando a fração subiu para 33% ocorreu um aumento pequeno da resistência ao impacto. A redução e aumento pouco significativo da resistência ao impacto mostra que nestas proporções as fases dispersas não apresentam

uma modificação de impacto significativa como esperada. Era esperada uma maior resistência ao impacto, pois as imagens de MEV apresentaram uma morfologia em que não foi possível encontrar uma interface clara entre as fases como na blenda PCL/EVA. Já com 50%, a resistência ao impacto aumentou para quase 300% em relação ao PCL puro. Este resultado mostra que em grandes frações o PVB/EVA apresenta grande modificação de impacto do PCL. Este aumento significativo da resistência ao impacto está relacionado à morfologia gerada devida à alta quantidade de PVB/EVA. Esta morfologia não é um co-contínuo como sugerido para as formulações somente com 50% de PVB ou 50% de EVA e sim um quase-contínuo da fase EVA com uma casca de PVB sobre ela com partículas/fibras de PVB dispersas (podendo possuir uma estrutura fibrilar co-contínua) no PCL como mostra a Tabela 4.10.

A diferença entre a fórmula com 50% de PVB/EVA das com 50% de PVB e 50% de EVA provavelmente é devida a formação do co-contínuo nas duas últimas que difere do quase-contínuo da primeira. Esta não formação de um tri-contínuo na blenda 50%PCL/25%PVB/25%EVA se deve às características de tensão interfacial entre os três polímeros que, mesmo a fração sendo 50%, leva a formação de uma cobertura de PVB sobre o EVA impossibilitando a formação de uma estrutura fibrilar de PVB tão significativa quanto apresentada na blenda binária com 50% de PVB. Desta forma, o EVA não se dispersa pela fase PCL de forma a gerar um contínuo nesta fração de fases dispersas. Para a formação de um tri-contínuo é necessária uma maior fração de PVB/EVA.

As resistências ao impacto das fórmulas com 25 e 33% de PVB/EVA serem similares ao do PCL puro pode ser devido à baixa resistência interfacial formada entre o PVB e EVA em morfologia *core-shell*. Esta baixa resistência interfacial leva a uma propagação de trinca mais eficiente gerando uma menor absorção de energia, o que não foi verificado nas imagens de MEV. Ao mesmo tempo, o PVB está disperso na matriz e auxilia no aumento da resistência ao impacto como visto nas blendas binárias PCL/PVB. Desta forma, existe a fase *core-shell* supostamente com baixa resistência ao impacto e partículas de PVB dispersas com boa modificação de impacto do PCL levando a uma manutenção das propriedades de impacto do PCL. Com o aumento das fases dispersas

ocorre uma modificação da morfologia de *core-shell* com partículas dispersas para um quase-contínuo disperso, a qual melhora significativamente a resistência ao impacto.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas blendas poliméricas com matriz de PCL com fases dispersas PVB, EVA e PVB/EVA em relação a miscibilidade, morfologia e relação morfológica com propriedades mecânicas.

Uma avaliação termodinâmica para previsão de miscibilidade foi realizada. Apesar dos resultados teóricos inferirem uma alta possibilidade de miscibilidade das misturas PCL/PVB e PCL/EVA está característica não foi verificada na prática pelas avaliações das transições vítreas e morfologia. As transições vítreas das fases dispersas no PCL sofreram um pequeno deslocamento quando em mistura e estão relacionadas a tensões induzidas termicamente no EVA e uma certa afinidade da matriz com o PVB. Já nas blendas ternárias foi verificada uma longa faixa de temperatura de transição vítrea, que compreendia tanto a T_g do PCL quanto a T_g do EVA, mas não foi possível concluir a causa desse alongamento. Em relação a morfologia, foi verificada que as blendas PCL/PVB possuem características da formação de uma interfase em que o PVB se encontra finamente disperso na matriz. O EVA é imiscível com a matriz sendo possível verificar uma “falha” na interface com o PCL levando a uma identificação clara das fases. A blenda EVA/PVB possui uma certa afinidade, mas inferior ao PCL/PVB. Na blenda ternária ocorre a formação de uma morfologia complexa tipo *core-shell* em que a fase *core* é aparentemente o EVA e a *shell* o PVB. Além desta morfologia, é possível verificar partículas de PVB dispersas na matriz PCL. Isto mostra que o PVB molha as fases PCL e EVA que não molham entre si.

Os ensaios reológicos corroboraram a falta de miscibilidade total das blendas com resultados de viscosidade abaixo do esperado. Na blenda PCL/PVB foi possível verificar um platô sugerindo a formação de uma estruturação que provavelmente é um co-contínuo fibrilar de PVB. A validação teórica do modelo reológico de Palierne só foi possível para a blenda PCL/EVA. Todas as outras blendas possuíam desvios significativos em relação a previsão. O desvio do PCL/PVB provavelmente é devido a formação da morfologia fibrilar co-contínua do PVB, da blenda EVA/PVB devido a uma possível degradação durante o processamento e das blendas ternárias devido a morfologia complexa

core-shell. Apesar da concordância da blenda PCL/EVA com a equação de Palierne, não foi possível calcular a tensão interfacial desta mistura. Os resultados reológicos mostraram que, com o aumento da quantidade das fases dispersas, o material se tornou cada vez mais elástico quase se comportando como um sólido mesmo em baixas frequências.

Os resultados das propriedades mecânicas relacionadas a utilização na confecção de órteses utilizando as blendas se mostraram excelentes. Variações das fases dispersas na blenda ternária levaram a pequenas alterações no módulo elástico. Este comportamento está mais relacionado com a cristalinidade que é provavelmente induzida pela presença da fase PVB dispersa na matriz do que com a morfologia. A tensão de escoamento teve uma redução quase que igual para todas as blendas com o aumento da fração da(s) fase(s) dispersa(s), no entanto esta redução foi pequena. Os resultados de resistência ao impacto para altas frações de fase(s) dispersa(s) levaram a modificações significativas da resistência ao impacto. Esta melhora está relacionada a formação de co-contínuos nas blendas binárias e quase-contínuos ou tri-contínuo na blenda ternária.

Os resultados deste trabalho mostraram que a blenda ternária com altas concentrações de fases dispersas possui grandes possibilidades de uso na confecção de órteses. Isto se deve a formação de uma morfologia que melhorou as propriedades de impacto sem reduzir significativamente as propriedades em tração com uma significativa redução dos custos de matéria prima.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Alguns temas de pesquisa que podem tomar como ponto de partida os resultados desta tese são:

- Avaliar o motivo da variação da T_g do EVA na blenda ternária PCL/PVB/EVA comparada com a blenda binária PCL/EVA;
- Avaliar, com maior precisão, as morfologias encontradas das blendas por ensaio de imagem.
- Avaliar a relação entre propriedades mecânicas relacionada a cristalinidade das blendas;
- Avaliar as superfícies de fraturas após ensaio de impacto;
- Estudo de fração de PVB para formação de filme sobre as partículas de EVA e para formação de um co-contínuo nas blendas ternárias;
- Avaliação das tensões interfaciais dos componentes por outro método, como gota pendente, com a finalidade de avaliar os coeficientes de dispersão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DATA SUS – Produção Ambulatorial (SIA/SUS). Disponível em: <<https://datasus.saude.gov.br/informacoes-de-saude-tabnet/>> Brasil, 2020.
- [2] T. S. Assumpção. Órteses - Princípios Básicos Capítulo 34. In: P. P. Freitas, Reabilitação da Mão, São Paulo: Editora Atheneu, 2005.
- [3] J. D. Hsu, J.W. Michael, J.R. Fisk. AAOS Atlas of Orthoses and Assistive Devices. Elsevier. 4 ed., 2008.
- [4] NORTH COAST – Medical & Rehabilitation Products. Disponível em: <https://www.ncmedical.com/item_1027.html> Acesso em: março de 2020.
- [5] Patterson Medical. Disponível em: <<https://www.performancehealth.com/rolyan-forearm-based-thumb-spica-splint>> Acesso em março de 2020.
- [6] ORFIT. Disponível em: <http://www.orfit.com/en/mod_news/creation-of-joint-venture-effectiv-in-brazil> Acesso em: março de 2017.
- [7] Efective – Medical Devices. Disponível em: <<https://www.effectiv.com.br/>> Acesso em: fevereiro de 2020.
- [8] H. Sharma, D. Prabu. Plaster of Paris: Past, present and future. J Clin Orthop Trauma. v.4, i. 3, p.107-109. 2013.
- [9] ANVISA. G. Vecina Neto. Resolução RDC n.º 33, de 25 de fevereiro de 2003. D.O.U de 05/03/2003. 2003.
- [10] Ellen Macarthur Foundation. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>> Acessado em: março de 2017.
- [11] FIX IT. Healthcare innovation. Disponível em: <<https://www.usefix.it/>>. Acessado em: Agosto de 2020.
- [12] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. Prog. Polym. Sci., vol. 35, no. 10, p. 1217–1256. 2010.

- [13] M. Temtem, T. Casimiro, J. F. Mano, R. A. Aguiar. Preparation of membranes with polysulfone/polycaprolactone blends using a high pressure cell specially designed for a CO₂-assisted phase inversion. *J. Supercrit. Fluids*, vol. 43, no. 3, p. 542–548. 2008.
- [14] E. Murray, B. C. Thompson, S. Sayyar, G. G. Wallace. Enzymatic degradation of graphene/polycaprolactone materials for tissue engineering. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 111, p. 71–77. 2015.
- [15] C. Wu; H. Liao. Polycaprolactone-Based Green Renewable Eco-composites Made from Rice Straw Fiber : Characterization and Assessment of Mechanical and Thermal Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 8. p. 3329–3337. 2012.
- [16] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, a. C. Manalo, and W. Karunasena. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater. Des.*, vol. 47, p. 424–442. 2013.
- [17] K. Chavalitpanya, S. Phattanasudee. Poly(Lactic Acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer. *Energy Procedia*, vol. 34, p. 542–548. 2013.
- [18] J. F. Mano, R. A. Sousa, L. F. Boesel, N. M. Neves, R. L. Reis. Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments. *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 6. p. 789–817. 2004.
- [19] B. Rieger, A. Künkel, G. W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus. T. A. Zevaco. Editors. *Advances in Polymer Science. Synthetic Biodegradable Polymers*. Springer. 2012.
- [20] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, M. Sain. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, p. 1552–1596. 2012
- [21] Science Direct Journals & Book. Busca realizada com as palavras chaves: PCL e caprolactona. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/search/advanced?q=PCL%20caprolactone&arti>

cleTypes=REV&lastSelectedFacet=articleTypes > Acessado em: março de 2020.

[22] T. T. Ruckh, K. Kumar, M. J. Kipper, K. C. Popat. Osteogenic differentiation of bone marrow stromal cells on poly(epsilon-caprolactone) nanofiber scaffolds. *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 8, p.2949–2959. 2010.

[23] M. R. Manisah., Y. Kamal. A review on the Recent Research of Polycaprolactone (PCL). *Advanced Materials Research*, vol. 1134, p.249-255. 2015

[24] B. E. Wade, J. D'errico. Polymer sheets and methods of controlling adhesion of polymer sheets to glass. United States Patent Application US 20050208315. Mar 16, 2004.

[25] A. K. Dhaliwal, J. N. Hay. The characterization of poly(vinyl butyral) by thermal analysis. *Journal Thermochemica acta*, vol. 391, p.245-255. 2002.

[26] J. J. D'errico, B. A. Jemmott. Plasticized polyvinyl butyral and sheet, European Patent EP 0,877,665. 1996.

[27] F. N. Nghuen, J. C. Berg. The effect of vinyl alcohol content on adhesion performance in poly(vinyl butyral)/glass systems. *Journal of Adhesion Science and Technology*. vol. 18(9), p.1011-1026. 2004.

[28] J. Svoboda. New ways for PVB processing. Research message 895. VÚGPT Gottwaldov. 1970.

[29] Monsanto. Saflex laminated guide – physical properties and laboratory methods. 1973.

[30] L. Mrkvičková, J. Daňhelka. Characterization of commercial PVB by gel permeation chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, p.803-808. 1984.

[31] A.K. Dhaliwal, J.N. Hay. The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. *Thermochemica Acta*, V. 391, p.245–255. 2002.

- [32] Seki-Sui. Physical Properties of PVB sheet, The Sekisui Chemical Co. 2008.
- [33] M. D. Hagera, S. Bodea, C. W. Schuberta. U. S. Shape memory polymers: Past, present and future developments. Progress in Polymer Science. v. 49–50, p.3–33. 2015.
- [34] A. Arsac, C. Carrot, J. Guillet. Determination of Primary Relaxation Temperatures and Melting Points of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers. J Thermal Analysis and Calorimetry, 61. p. 681-685. 2000.
- [35] I.O. Salyer, A.S. Kenyon. Structure and property relationships in ethylene–vinyl acetate copolymers. J. Pol. Sci. Part A-1: Polymer Chemistry, 9, 11. p.3083-3103. 1971.
- [36] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz. Effect of vinylacetate content on crystallinity and second-order transitions in ethylene—vinylacetate copolymers. J. Appl. Polym. Sci., 64, 10. p.1903–1912. 1998.
- [37] Q. Zhang, W. Lin, G. Yang, Q. Chen. Studies on the phase structure of ethylene-vinyl acetate copolymers by solid-state ^1H and ^{13}C NMR. J. Pol. Sci.: Part B: Polymer Physics, 40, 19. p.2199–2207. 2002
- [38] A. Almeida, S. Possemiers, M.N. Boone, T. De Beer, T.Quinten, L. Van Hoorebeke, J.P. Remon, C. Vervaet. Ethylene vinyl acetate as matrix for oral sustained release dosage forms produced via hot-melt extrusion. Eur. J. Pharm. Biopharm., 77, 2. p.297-305. 2011.
- [39] D. Rohindra, J. Khurma. Biodegradation Study of poly (ϵ -caprolactone)/poly(vinyl butyral) Blends. The South Pacific Journal of Natural and Applied Sciences. vol. 21. 2003.
- [40] D. Rohindra, P. Sharma, J. Khurma. Soil and Microbial Degradation Study of Poly(ϵ -caprolactone)-Poly(vinyl butyral) Blends. Macromol. Symp. 224 p.323-331. 2005.

- [41] J. Lee, K. Nakajima, T. Ikehara, T. Nishi. Conductive-Filler-Filled Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(vinyl butyral) Blends. I. Crystallization Behavior and Morphology. *J Appl Polym Sci* 64. p.797–802. 1997.
- [42] J. Lee, K. Nakajima, T. Ikehara, T. Nishi. Conductive-Filler-Filled Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(vinyl butyral) Blends. II. Electric Properties (Positive Temperature Coefficient Phenomenon). *J Appl Polym Sci* 65. p.409–416. 1997.
- [43] Y. Nozuea, R. Kurita, S. Hirano, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, Y. Amemiya. Spatial distribution of lamella structure in PCL/PVB band spherulite investigated with microbeam small- and wide-angle X-ray scattering. *Polymer* 44. p.6397–6405. 2003.
- [44] A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka. Growth of banded spherulites of poly(ϵ -polactrone) from the blends: An examination of the modeling of spherulitic growth. *Polymer* 53. p.1765–1771. 2012.
- [45] T.-M. Wu, J.-C. Cheng. Morphology and Electrical Properties of Carbon-Black Filled Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(vinyl butyral) Nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 88. p.1022–1031. 2003.
- [46] B. Yang, X. Zhang, C. Wang, R. Liu, B. Fan, H. Zhang, H. Sun. Effect of polyvinyl acetals on non-isothermal crystallization behaviour and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone). *Royal Society of Chemical Advances*. v. 9. p.3815-3824. 2019.
- [47] H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. T. P. Russell. Morphological Changes in Polyesters and Polyamides Induced by Blending with Small Concentrations of Polymer Diluents. *Macromolecules* 22. p.666-675. 1989.
- [48] T.-M. Wu, J.-C. Cheng, M.-C. Yan. Crystallization and thermoelectric behavior of conductive-filler-filled poly(ϵ -caprolactone)/poly(vinyl butyral)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* 44 p.2553–2562. 2003.
- [49] Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, Y. Amemiya. Co-existing handednesses of lamella twisting in one spherulite

observed with scanning microbeam wide-angle X-ray scattering. *Polymer* 45 p.8299–8302. 2004.

[50] T. Ikehara, H. Jinnai, T. Kaneko, H. Nishioka, T. Nishi. Local Lamellar Structures in Banded Spherulites Analyzed by Three-Dimensional Electron Tomography. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 45. p.1122–1125. 2007.

[51] Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Amemiya. Application of Microbeam Small- and Wide-angle X-ray Scattering to Polymeric Material Characterization. *Polymer Journal* 39, 12. p.1221–1237. 2007.

[52] Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Takamizawa, T. Sakurai, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi, Y. Amemiya. Deformation behavior of banded spherulite during drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS–WAXS and POM measurement. *Polymer* 51 p.222–231. 2010.

[53] T. Kikuzuki, Y. Shinohara, Y. Nozue, K. Ito, Y. Amemiya. Determination of lamellar twisting manner in a banded spherulite with scanning microbeam X-ray scattering. *Polymer* 51 p.1632–1638. 2010.

[54] G. R. Mitchell, R. H. Olley. Orthogonal Templating Control of the Crystallisation of Poly(ϵ -Caprolactone). *Polymers* 10. 2018.

[55] T. Ikehara, T. Kataoka, M. Inutsuka, R. Jin. Chiral Nucleating Agents Affecting the Handedness of Lamellar Twist in the Banded Spherulites in Poly(ϵ -Caprolactone)/Poly(Vinyl Butyral) Blends. *ACS Macro Lett* 8. p.871–874. 2019.

[56] F. Yalcinkaya. Preparation of Various Nanofiber Layers Using Wire Electrospinning System. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016.

[57] C. Carrot, A. Bendaoud, C. Pillon. Chapter 3 - Polyvinyl Butyral. In: O. Olabisi, K. Adewale. *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press. 2015.

[58] Z. Zhang, X. Wei, J. Yang, N. Zhang, T. Huang, Y. Wang, X. Gao. Triple-shape memory materials based on cross-linked poly(ethylene vinyl acetate) and poly(ϵ -caprolactone). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016.

- [59] Z. Zhang, W. Wang, J. Yang, N. Zhang, T. Huang, Y. Wang. Excellent Electroactive Shape Memory Performance of EVA/ PCL/CNT Blend Composites with Selectively Localized CNTs. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016.
- [60] J. Han, S. Lai, Y. T. Chiu. Two-way multi-shape memory properties of peroxide crosslinked ethylene vinyl-acetate copolymer (EVA)/Polycaprolactone (PCL) blends. *Polymer Advance Technology*. p.1-18. 2018.
- [61] P. Cassagnau, F. Fenouillot. Rheological study of mixing in molten polymers: 2-mixing of reactive systems. *Polymer* 45. p.8031-8040. 2004.
- [62] I. Moura, R. Nogueira, V. Bounor-Legare, A. V. Machado. Biobased grafted polyesters prepared by in situ ring-opening polymerization. *Reactive & Functional Polymers* 71. p.694-703. 2011.
- [63] I. Moura, R. Nogueira, V. Bounor-Legare & A. V. Machado. Effect of PCL and EVA Molar Mass on the Development of Sustainable Polymers. *Soft Materials* 12:1. p.88-97. 2014.
- [64] D. Wu, J. Zhang, M. Zhang, W. Zhou, D. Lin. The co-continuous morphology of biocompatible ethylene-vinyl acetate copolymers/poly(ϵ -caprolactone) blend: effect of viscosity ratio and vinyl acetate content. *Colloid Polym Sci* 289. p.1683–1694. 2011.
- [65] E. Vunain, A. K. Mishra, R. W. Krause. Fabrication, Characterization and Application of Polymer Nanocomposites for Arsenic(III) Removal from Water. *J Inorg Organomet Polym* 23. p.293–305. 2013.
- [66] D. Wu, J. Zhang, W. Zhou, Z. Yao, M. Zhang, D. Lin, J. Wang. Morphological control of porous ethylene-vinyl acetate copolymer membrane obtained from a co-continuous ethylene-vinyl acetate copolymer/poly(ϵ -caprolactone) blend. *Polym Int*. 63. p.470–478. 2014.
- [67] E. Vunain, A. K. Mishra, R. W. Krause. Ethylene-vinyl acetate (EVA)/polycaprolactone (PCL)– Fe_3O_4 composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013.

- [68] T. A. Tsoetsia, M. J. Mochaneb, T. E. Motaung, T. P. Gumede, Z. L. Linganisob. Synergistic Effect of EG and Cloisite 15A on the Thermomechanical Properties and Thermal Conductivity of EVA/PCL Blend. *Materials Research* 20 (1). p.109-118. 2017.
- [69] N. Kuhakongkiat, M. Sugiyama, M. Guesnier, F. Alwani Azaman, K. Yoshida, M. Yamaguchi. Design of thermochromic polymer blends containing low-mass compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018.
- [70] A. C. Quental, F. P. Carvalho, E. S. Tada, M. I. Felisberti. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Quim. Nova*, Vol. 33, N. 2. p.438-446. 2010.
- [71] L. H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2006.
- [72] J. H. Hildebrand, R. L. Scott. *The Solubility of Non-electrolytes*. 3rd Ed. Reinhold Publishing Corp, New York, 1950.
- [73] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ Press, Ithaca, New York, 1953.
- [74] R. L. Scott, M. Magat. Thermodynamics of high-polymer solutions. III. Swelling of cross-linked rubber. *J Polym. Sci.* 4. p.555-571. 1949.
- [75] R. F. Blanks, J. M. Prausnitz. Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 3, 1. p.1-8. 1964.
- [76] Dunkel M. Z., *Physik Chem.* A138. 1928.
- [77] A. E. Rheineck, K. F. Lin. Electrodeposition of maleic adduct of a polymeric polyol-oleic acid ester-mechanism and some basic studies. *J. Paint. Technol.* 40. 1968.
- [78] R. A. Hayes. The relationship between glass temperature, molar cohesion, and polymer structure. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 15. p.318-321. 1961.

- [79] A. T. Di Benedetto. Molecular properties of amorphous high polymers. I. A cell theory for amorphous high polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Papers* 1, 11. p.3459-3476. 1963.
- [80] P. J. Hoftyzer, D. W. van Krevelen. Paper (Nr 111a–15) presented at the International Symposium on Macromolecules, IUPAC, Leiden. 1970.
- [81] R. F. Fedors. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polym. Eng. Sci.* 14, 2. 1974.
- [82] D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. Editors. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Fourth, completely revised edition., Elsevier. 2008.
- [83] D. R. Paul, J. W. Barlow. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer* V.25. 1984.
- [84] L. A. Utracki. Introduction to Polymer Blends, in *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002.
- [85] C. W. Macoscko. Morphology development and control in immiscible polymer blends. *Macromol. Symp.* 149, p.171–184. 2000.
- [86] D. R. Paul. Background and perspective. In: D. R. Paul, S. Newman. *Polymer Blends*. 1st Edition. Academic Press, New York, 1978.
- [87] H. F. Mark, M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz. Eds., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
- [88] D. R. Paul, C. B. Bucknall. Eds., *Polymer Blends - Vol. 1: Formulation e Vol. 2: Performance*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2000.
- [89] C. Harrats, S. T. G. Groeninckx. Editors. *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces*. Taylor & Francis Group. New York, 2006.

- [90] S. Ravati, B. Favis. Tunable Morphologies for Ternary Blends with Poly(butylene succinate): Partial and Complete Wetting Phenomena. *Polymer* 53, 13. p.3271-3281. 2013.
- [91] W. D. Harkins, A. J. Feldman. Films. The spreading of liquids and the spreading coefficient. *Am. Chem. Soc.* 44, 12. p.2665– 2685. 1922.
- [92] W. D. Harkins. A General Thermodynamic Theory of the Spreading of Liquids to Form Duplex Films and of Liquids or Solids to Form Monolayers. *J. Chem. Phys.* 9, 7. p. 552–568. 1941.
- [93] S. Torza, S. G. J. Mason. Three-phase interactions in shear and electrical fields. *Colloid Interface Sci.* 33,1. p. 67 –83. 1970.
- [94] S. Torza. Interfacial Phenomena in Shear and Electrical Fields. Tese (Doutor em Química), McGill University, Montreal, 1969.
- [95] S. Ravati, B. D. Favis. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. *Polymer* 51. p.4547-4561. 2010.
- [96] G. I. Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 146. p.501–523.1934.
- [97] G. I. Taylor. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 138. p.41–48. 1932.
- [98] L. A. Utracki. *Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, New York, 1989.
- [99] L. A. Utracki, Z. H. SHI. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence – A Review. *Polymer Engineering and Science* 32. p.1824-1833. 1992.
- [100] C. W. Macosko, P. Guégan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, T. Inoue. Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers. *Macromolecules* 29. p.5590-5598. 1996.

- [101] N. M. Larocca, Tenacificação do Poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila-EPDMestireno (AES) e de compatibilizantes reativos. p.201. Tese (Doutor em Engenharia) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2005.
- [102] B. D. Favis. Factors Influencing the Morfology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing. In: Paul, D. R.; Bucknall, C. B. Polymer Blends, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [103] U. Sundararaj, C. W. Macosko. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules* 28. p. 2647-2657. 1995.
- [104] J. J. Elmendorp, R. J. Maalcke. A Study on Polymer Blending Microrheology: Part 1. *Polymer Engineering and Science* 25. p. 1041-1047. 1985.
- [105] B. D. Favis, J. P. Chalifoux. The effect of viscosity ratio on the morphology of Polypropylene/Polycarbonate blends during processing. *Polym. Eng. Sci.* 27. p.1591– 1600. 1987.
- [106] H. P. Grace. Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems. *Chem. Eng. Commun.* 14. p. 225–277. 1982.
- [107] J. J. Elmendorp. A Study on Polymer Blending Microrheology. *Polymer Engineering and Science* 26. p.418-426. 1986.
- [108] J. J. Elmendorp, A. K van Der Vegt. A Study on Polymer Blending Microrheology: Part IV. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination. *Polymer Engineering and Science* 26. p.1332-1338. 1986.
- [109] B. D. Favis, J. M. Willis. Phase Size/Composition Dependence in Immiscible Blends: Experimental and Theoretical Considerations. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 28. p. 2259-2269. 1990.
- [110] C. Koning. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science* 23 ,4. p.707–757. 1998.

- [111] H. Yamane, M. Takahashi, R. Hayashi, K. Okamoto. Observation of deformation and recovery of poly(isobutylene) droplet in a Poly(isobutylene)/poly(dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain. *Journal of Rheology* 42, 3. p.567-580. 1998.
- [112] M. Yee. Estudo do Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/PS Compatibilizada ou Não. 153f. Tese (Doutor em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.
- [113] S. Wu. Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer: Interfacial and Rheological Effects. *Polym. Eng. Sci.* 27. p.335–343.1987.
- [114] B. Lin, F. Mighri, M. A. Huneault, U. Sundararaj. Parallel breakup of polymer drops under simple shear. *Macromol. Rapid Commun.* 24. p.783–788. 2003.
- [115] P. S. Garcia. Desenvolvimento de Blendas de Polipropileno Reciclado/Borracha Desvulcanizada via Micro-ondas. Tese (Doutora em Engenharia) – Universidade Federal do ABC, Santo André. 2015.
- [116] L. A. Utracki, C. A. Wilkie Editors. *Polymer Blends Handbook*. Second Edition. Springer Reference. Canada. 2014.
- [117] N. Virgilio, . Desjardins, G. L'Espérance, B.I D. Favis. In Situ Measure of Interfacial Tensions in Ternary and Quaternary Immiscible Polymer Blends Demonstrating Partial Wetting. *Macromolecules.* 42. p.7518-7529. 2009.
- [118] N. R. Demarquette. Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers. *International Materials Reviews* 48, 4. p.247-269. 2003.
- [119] H. Fröhlich, R. Sack. Theory of the rheological properties of dispersions. The royal society. *Mathematical, Physical & Engineering Sciences.* 185. p.415-430. 1946.
- [120] J. C. Oldroyd. The effect of interfacial stabilizing films on the elastic and viscous properties of emulsions. *Proc. R. Soc. London* 232, 1191. p.567-577. 1955.

- [121] J. F. Palierne. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol. Acta* 29, p.204-214. 1990.
- [122] P. C. Guschl, J. U. Otaigbe. Experimental observation and prediction of interfacial tension and viscoelastic emulsion model behavior in novel phosphate glass–polymer hybrids. *J. Colloid Interface Sci.* 266, 1. p.82–92. 2003.
- [123] N. Mekhilef, P. J. Carreau, B. D. Favis, P. Martin, A. Ouhlal. Viscoelastic properties and interfacial tension of polystyrene–polyethylene blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38, 10. p.1359–1368. 2000.
- [124] P. Xing, M. Bousmina, D. Rodrigue, M. R. Kamal. Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6 Macromolecules 33, 21. p.8020–8034. 2000.
- [125] T. W. Yoo, H. G. Yoon, S. J. Choi, M. S. Kim, Y. H. Kim, W. N. Kim. Effects of compatibilizers on the mechanical properties and interfacial tension of polypropylene and poly(lactic acid) blends. *Macromol. Res.* 18, 6. p.583–588. 2010.
- [126] D. Graebling, R. Muller, J.F. Palierne. Linear viscoelasticity of incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties. *J. Phys. IV* 3, C7. p.1525–1534. 1993.
- [127] D. Graebling, R. Muller. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. *Colloids Surf.* 55. p.89-103. 1991.
- [128] D. Graebling, R. Muller, J.F. Palierne. Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules* 26,2. p.320. 1993.
- [129] L. C. Costa. Desenvolvimento de blendas nanoestruturadas SAN/PBT modificadas com copolímeros acrílicos reativos. Tese (Doutora em Engenharia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2012.

- [130] R. E. Riemann, H. J. Cantow, C. Friedrich. Interpretation of a new interface-governed relaxation process in compatibilized polymer blends. *Macromolecules* 30, 18. p.5476-5484. 1997.
- [131] A. M. C. de Souza, N. R. Demarquette. Comportamento Viscoelástico Linear e Morfologia de Blendas PP/HDPE. *Polímeros* 11 (4) p 201-212. 2001.
- [132] DuPont™ Elvax® EVA copolymer resins Grade Selection Guide. DuPont. 2015.
- [133] T. S. Varela, N. R. Demarquette. Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier. *European Polymer Journal* 44 p.755–768. 2008.
- [134] F. Chen, Y. Shangguan, Y. Jiang, B. Qiu, G. Luo, Q. Zheng. Toughening with little rigidity loss and mechanism for modified polypropylene by polymer particles with core-shell structure. *Polymer* 65. p.81-92. 2015.
- [135] F. S. Bates, R. E. Cohen, A. S. Argon. Dynamic Mechanical Properties of Polystyrene Containing Microspherical Inclusions of Polybutadiene: Influence of Domain Boundaries and Rubber Molecular Weight. *Macromolecules* 16. p.1108-1114. 1983.
- [136] P. S. Tucker, J. W. Barlow, D. R. Paul. Thermal, Mechanical, and Morphological Analyses of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Styrene-Butadiene-Styrene Blends. *Macromolecules* 21. p.1678-1685. 1988.
- [137] J. K. Kimt, D. S. Jung, J. Kim. Morphology and rheological behaviour of mixtures of poly(styrene-b-ethylene-cobutylene-styrene) block copolymer and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether). *Polymer* 34, 22. p.4613-4624. 1993.
- [138] T. T. Wang, T. K. Kwei. Effect of Induced Thermal Stresses on the Coefficients of Thermal Expansion and Densities of Filled Polymers. *Journal of polymer science: part A 2*, 7. p.889-896. 1969.
- [139] M. M. Mazidi, A. Edalat, R. Berahman, F. S. Hosseini. Highly-Toughened Polylactide-(PLA-) Based Ternary Blends with Significantly Enhanced Glass

Transition and Melt Strength: Tailoring the Interfacial Interactions, Phase Morphology, and Performance. *Macromolecules* 51, 11. p.4298-4314. 2018.

[140] Y. Hao , W. Li , S. Sun , H. Zhang, G. Gao, L. Dong. Poly(butylene terephthalate) Toughening with Butadiene-Epoxy-Functionalized Methyl Methacrylate Core-shell Copolymer. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. p.1267-1281. 2015.

[141] C. Xu, Z. Gong, Y. Chen, X. Liang. Improved dispersion in a dynamically vulcanized ternary polymer blend by employing the core-shell concept. *Materials Chemistry and Physics* 199. p.98-106. 2017.

[142] P. Ma, D. G. Hristova-Bogaerds, P. Schmit, J. G. P. Goossens, P. J. Lemstra. Tailoring the morphology and properties of poly(lactic acid)/poly(ethylene)-co-(vinyl acetate)/starch blends via reactive compatibilization. *Polymer International* 61, 8. p.1284-1293. 2012.

[143] P. Maa, P. Xua, M. Chena, W. Donga, X. Cai, P. Schmit, A. B. Spoelstrac, P.J. Lemstra. Structure–property relationships of reactively compatibilized PHB/EVA/starch blends. *Carbohydrate Polymers* 108. p.299–306. 2014.

[144] L. A. Utracki. On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. *J. Rheol* 35, 8.1991.

[145] M. Faker, M.K. Razavi Aghjeh, M. Ghaffari, S.A. Seyyedi. Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *European Polymer Journal* 44. p.1834–1842. 2008.

[146] M. Entezam, H. Poormadadkar, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari. Melt rheology and interfacial properties of binary and ternary blends of PS, EOC, and SEBS. *J. Applied Polymer Science*. 2019.

[147] M. M. Mazidi, M. K. R. Aghjeh. Effects of blend composition and compatibilization on the melt rheology and phase morphology of binary and ternary PP/PA6/EPDM blends. *Polymer Bulletin*. 2015.

- [148] G. Basseri, M. M. Mazidi, F. Hosseini, M. K. R. Aghjeh. Relationship among microstructure, linear viscoelastic behavior and mechanical properties of SBS triblock copolymer-compatible PP/SAN blend. *Polymer Bulletin*. 2013.
- [149] Z. Guo, L. Tong, Z. Fang. In situ compatibilization of polystyrene/ polyolefin elastomer blends by the Friedel– Crafts alkylation reaction. *Polymer International*. 2005.
- [150] M. Taheri, J. Morshedian, H. A. Khonakdar. Effect of compatibilizer on interfacial tension of SAN/EPDM blend as measured via relaxation spectrums calculated from Palierne and Choi–Schowalter models. *Polym. Bull* 66. p.363–376. 2011.
- [151] D. H. Park, M. S. Kim, J. H. Yang, D. J. Lee, K. N. Kim, B. K. Hong, W. N. Kim. Effects of Compatibilizers and Hydrolysis on the Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene/EPDM/Poly(lactic acid) Ternary Blends. *Macromolecular Research*, V. 19, N. 2, p105-112. 2011.
- [152] L. Li, B. Yin, Y. Zhou, L. Gong, M. Yang, B. Xie, C. Chen. Characterization of PA6/EPDM-g-MA/HDPE ternary blends: The role of core-shell structure. *Polymer* 53. p.3043-3051. 2012.
- [153] D. Shi, G. Hu, Z. Ke, R. K. Y. Li, J. Yin. Relaxation behavior of polymer blends with complex morphologies: Palierne emulsion model for uncompatibilized and compatibilized PP/PA6 blends. *Polymer* 47. p.4659–4666. 2006.
- [154] K.-H. Nitta, H. Nomura. Stress-strain behavior of cold-drawn isotactic polypropylene subjected to various drawn histories. *Polymer* 55. p.6614-6622. 2014.
- [155] P. Pötschke, D. R. Paul. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 43:1. p-87-141. 2013.