

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

DISPOSITIVO ÓPTICO PARA MEDIDA EM TEMPO REAL DA  
BIRREFRINGÊNCIA DE POLÍMEROS DURANTE A EXTRUSÃO

Kinglston Soares

São Carlos

2010



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

DISPOSITIVO ÓPTICO PARA MEDIDA EM TEMPO REAL DA  
BIRREFRINGÊNCIA DE POLÍMEROS DURANTE A EXTRUSÃO

Kinglston Soares

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: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Agências Financiadoras: CNPq e FAPESP

São Carlos

2010

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

S676do

Soares, Kinglston.

Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão / Kinglston Soares. -- São Carlos : UFSCar, 2010.  
133 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia de materiais. 2. Processo de extrusão. 3. Birrefringência. 4. Medidas em tempo real. 5. Processamento de polímeros. 6. Polímeros. I. Título.

CDD: 620.11 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente a minha amiga, companheira e esposa, Luciane, pelo apoio incondicional e por ter suportado minha presença temporária durante este período. Guria, muitíssimo obrigado por tudo.

E a meu filho, João Pedro, que me fez enxergar a vida de uma maneira diferente e experimentar uma nova forma de amor.

Também dedico este trabalho a pessoas especiais: minha mãe, Zilmar, meus avós Espedito (*In Memoriam*) e Java, e ao Sr. Jorge Bassini e Sra. Inês Paganini.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Química, área de concentração Físico Química, pela UFSCar (2002).

Química, Bacharel e Licenciado, pela UFES (2000).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**KINGLSTON SOARES**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 05 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:


  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. SEBASTIÃO V. CANEVAROLO JÚNIOR

Orientador

PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS


PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

PPG-CEM/ DEMa/ UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. ELISABETH ANDREOLI DE OLIVEIRA

IN/ USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JOSÉ CARLOS COSTA DA SILVA PINTO

COPPE/ UFRJ





## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Ao Prof. Sebastião Canevarolo pela orientação, amizade, troca de experiências, discussões e presença constante.

Aos colegas do CEFETES, hoje IFES, por minha liberação para realização deste trabalho.

Ao Prof. Ariano pela amizade e discussões.

Aos professores (as) do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, particularmente: Elias, Pessan, Rosário, Sousa, Agnelli e Leonardo Canto, por todas as experiências compartilhadas.

Aos professores do Lamav: Zanoto e Oscar pela disponibilização do microscópio óptico de luz polarizada e do compensador de Berek.

Aos amigos e companheiros de grupo atuais e aos que passaram: Carlos Cáceres, Adillys, Leonardo Zborowski, Marcelo Bertolino, Kelen, Lidiane, Vincenzo e Luis pelas discussões, convívio e ajuda durante os longos dias, noites e fins de semana ao lado da querida Werner.

Aos colegas e amigos do NRPP: César, Marcinha, Michelle, Juliano, Joice, Rafaela, Gália, Álvaro, Daniel, Gustavo Saad (Geléia), Marina, Caio, Batata, Galo, Pacu, Tatu e Amanda pela convivência durante estes anos.

Aos colegas do CCDM por sempre me ajudarem nos momentos de falta de algum item da extrusora ou do laboratório.

Aos técnicos do NRPP Mário, Sebastião, Lourival e Carlinhos pelo auxílio nos laboratórios.

iv

Aos técnicos Osvaldo e Leomar pela ajuda e resolução rápida dos problemas.

A INNOVA e BASF pela doação dos polímeros.

Ao Geraldo e todos da secretária do PPG-CEM pelo apoio administrativo.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos e taxa de bancada.

## RESUMO

Este projeto teve como principais objetivos o desenvolvimento e aplicação de um dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência induzida por fluxo durante a extrusão de polímeros. O princípio consiste em medir a intensidade de luz linearmente polarizada transmitida através do polímero sob fluxo e converter este sinal em birrefringência por meio da relação com a diferença de caminho óptico (OPD). O dispositivo óptico foi aferido em bancada com o uso de placas de policarbonato confeccionadas com valores conhecidos de OPD. Além disso, uma metodologia foi desenvolvida para descontar a birrefringência por deformação das janelas transparentes utilizadas no Reofotômetro. Como polímeros de fluxo foram utilizados três tipos de poliestireno, escolhido por ser um polímero que apresenta elevada birrefringência de fluxo. Foram verificadas as influências da temperatura e pressão de entrada do polímero na matriz tipo fenda, local em que as medidas de birrefringência foram realizadas. Os resultados obtidos com o dispositivo óptico proposto mostraram-se coerentes com os fenômenos reológicos ocorridos com o polímero. Desta forma, para o mesmo polímero um aumento da temperatura causou uma diminuição da pressão de entrada na fenda tendo como consequência uma queda na birrefringência de fluxo, devido ao aumento dos movimentos aleatórios das moléculas diminuindo a intensidade de interações secundárias que poderiam contribuir para a orientação. Quanto maior a taxa de alimentação maior foi a orientação das cadeias elevando o valor da birrefringência. Como o polímero se comporta como um fluido pseudo-plástico, à medida que a tensão de cisalhamento aumenta tem-se um maior alinhamento das cadeias na direção de fluxo, dentro da região de pressão estabelecida. Para polímeros com diferentes massas molares médias foi verificado que para uma mesma pressão de entrada na matriz o polímero de maior massa molar média apresentou maior capacidade de orientação, apresentando um maior valor de birrefringência. Estes resultados comprovam o bom desempenho quantitativo do dispositivo óptico desenvolvido.



OPTICAL DEVICE TO MEASURE IN REAL TIME THE POLYMER  
BIREFRINGENCE DURING EXTRUSION

**ABSTRACT**

The main objectives of this project were the development and application of an optical device to measure in real time the flow induced birefringence during the polymer extrusion. The linearly polarized light intensity transmitted through the molten polymer flowing in the slit-die is converted into birefringence via its relation with the optical path difference (OPD). The optical device was calibrated on the bench with the use of polycarbonate sheets with known OPD values. In addition, a methodology was developed to deduct the contribution of the strain birefringence of the transparent glass windows of the Rheophotometer. As flow polymers three polystyrene grades were shown because of their high flow birefringence. The polymer flow temperature and the slit-die inlet pressure were assessed analyzing their effect in the polymer flow birefringence during extrusion. The results show a good relation with the rheological behavior of the polymer. Increasing the melt temperature there is a reduction in the inlet pressure of the slit-die lowering the birefringence flow values due to the increase of the random molecular motions. Both reduce the intensity of secondary forces that could contribute to the orientation. The greater the feeding rate the higher the chain orientation raising the birefringence values. As polymers are pseudoplastic increases in the shear stress leads to chain orientation in the flow direction. At a constant inlet pressure in the slit-die the higher the molecular weight of the polymer the higher the chain orientation producing higher flow birefringence values. These results do show the good quantitative performance of the optical device developed.



## PUBLICAÇÕES

### Anais de Congressos Nacionais

CANEVAROLO, S. V.; SOARES, K.; PINHEIRO, L. A. Reofotometria in-line durante a extrusão de polímeros. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10, 2009, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos**, São Carlos, ABPol, 2009. 1 CDRom.

### Anais em Congressos Internacionais

CANEVAROLO, S. V.; SOARES, K.; PINHEIRO, L. A.; BERTOLINO, M. K; PALERMO, V. The use of In-line optical detectors for a quantitative analysis of the extrusion process. In: 25 ° Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Goa, 2009. **Anais eletrônicos**, Goa: Polymer Processing Society, 2009. 1 CDRom.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 O Fenômeno de Birrefringência.....	3
2.1.1 Transmissão de Luz através de Meios Birrefringentes.....	7
2.2 Birrefringência em Polímeros.....	10
2.2.1 Birrefringência de Fluxo.....	13
2.2.2 Birrefringência como Princípio das Técnicas Reo-ópticas .....	15
2.2.3 Desenvolvimento de Dispositivos Ópticos para medida de Birrefringência em Polímeros.....	19
2.3 O Processo de Extrusão.....	21
2.3.1 Ponto Operacional de uma Extrusora .....	25
2.3.2 Comportamento de Fluxo na Matriz Tipo Fenda.....	27
2.4 Medidas em Tempo Real.....	30
2.5 Células Foto-resistivas.....	32
2.6 Objetivo do Trabalho Proposto.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais.....	37
3.1.1 Polímero de Fluxo.....	37
3.1.2 Polímero de Referência para Aferição do OPD.....	38
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Caracterização Reológica dos Polímeros sob Fluxo.....	38

3.2.2 Extrusão do Polímero em Fluxo Estacionário ( <i>Steady State</i> ).....	39
3.2.3 Descrição do Dispositivo Óptico para Medida de Birrefringência.....	41
3.2.3.1 Matriz de Extrusão.....	42
3.2.3.2 Fonte de Radiação Eletromagnética na Região do Visível e Célula Foto-resistiva.....	43
3.2.3.3 Fontes de Alimentação.....	49
3.2.3.4 Condicionador de Sinais.....	49
3.2.3.5 Placa de Aquisição de Dados.....	50
3.2.3.6 Sistema de Aquisição e Apresentação de Dados.....	50
3.2.4 Aferição do Sistema Óptico .....	58
3.2.4.1 Tratamento Térmico das Placas de PC.....	58
3.2.4.2 Medidas de OPD no Microscópio Óptico de Luz Polarizada.....	59
3.2.4.3 Aferição do Sistema Óptico com as Placas Tratadas Termicamente.....	60
3.2.5 Procedimento para Descontar o Efeito da Birrefringência das Janelas Transparentes.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1 Caracterização Reológica dos Polímeros.....	67
4.2 Escolha do Perfil de Rosca.....	69
4.3 Aferição do Sistema Óptico de Detecção.....	70
4.4 Medidas de Birrefringência Induzida por Fluxo para o PS.....	77
4.4.1 O Efeito de Birrefringência das Janelas de Vidro.....	78
4.4.2 Influência da Pressão de Fluxo do Polímero no Sinal Óptico.....	85
4.4.3 Birrefringência Induzida por Fluxo.....	89
4.4.4 Potencialidades de Aplicações do Dispositivo Óptico.....	104
5 CONCLUSÕES.....	105
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
APÊNDICE A.....	119
APÊNDICE B.....	121

APÊNDICE C.....	125
APÊNDICE D.....	129
APÊNDICE E.....	131



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Ação dos elementos de condução [55].....	23
Tabela 2.2 Influencia dos ângulos formados entre os discos em um elemento de malaxagem, foram considerados apenas os elementos de 45° e 90° [55].....	23
Tabela 2.3 Influência da largura dos discos dos elementos de malaxagem [5].....	24
Tabela 3.1 Índice de fluidez dos polímeros utilizados.....	37
Tabela 3.2 Massas molares médias e polidispersividade dos polímeros utilizados.....	37
Tabela 3.3 Temperatura utilizada no Reômetro Capilar para cada polímero.....	39
Tabela 3.4 Taxas de alimentação e temperaturas utilizadas no processamento dos polímeros.....	40
Tabela 4.1 Valores de OPD, $V_{lida}$ e $V_N$ medidos para as placas de PC tratadas termicamente com $V_{Lâmpada}$ de 5,0V.....	73
Tabela 4.2 Valores de tempo, intensidade do sinal e pressão para a experiência envolvendo a pressurização das janelas de vidro com a válvula fechada.....	82
Tabela C.1 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros PS 1841, PS 2560 e PS M168.....	125
Tabela C.2 Parâmetros reológicos, índice da lei de potenciais (n) e consistência (m), para os polímeros PS 1841, PS 2560 e PS M168, a diferentes temperaturas.....	127
Tabela D1 Valores de OPD (nm) para as placas de PC tratadas termicamente, determinados no MOLP em diferentes datas.....	129



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Representação das frentes de onda ordinária e extraordinária para materiais cristalinos uniaxiais birrefringentes a) positivo e b) negativo [1, 3].....	5
Figura 2.2 Representação esquemática da diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário, incluindo a mudança da polarização da radiação. ....	7
Figura 2.3 Polarização linear da luz natural [1,3].....	8
Figura 2.4 Sistema representando a Lei de Malus com polarizador e analisador lineares [1] .....	8
Figura 2.5 Carta de Cores de Michel-Lèvy [7].....	10
Figura 2.6 Representação dos índices de refração para um material biaxial. ....	12
Figura 2.7 Geometria típica de <i>slit die</i> para estudos de fluxo birrefringente. ....	16
Figura 2.8 Perfil de pressão ao longo da rosca contendo um elemento de condução de passo reverso [55].....	24
Figura 2.9 Pontos operacionais da extrusora para diferentes rotações da rosca [56].....	26
Figura 2.10 Perfis da diminuição de pressão longitudinal com a vazão no cabeçote [56].....	27
Figura 2.11 Desenvolvimento do perfil de temperatura na matriz plana [52].....	29
Figura 2.12 Sistemas de detecção em tempo real: a) <i>on-line</i> e b) <i>in-line</i> .....	32
Figura 2.13 Esquema de uma célula foto-resistiva [64].....	33
Figura 2.14 Resposta espectral de uma célula foto-resistiva [64].....	33
Figura 2.15 Esquema de um circuito de LDR [63].....	34
Figura 3. Perfil da rosca e esquema mostrando o cabeçote, sistema de detecção e válvula acopladas a extrusora.....	40
Figura 3.2 Válvula parafusada ao cabeçote de extrusão.....	41
Figura 3.3 Sistema óptico de detecção de birrefringência e periféricos.....	42

Figura 3.4 (a) Detalhes da matriz tipo fenda (dimensões em mm), (b) desenho esquemático mostrando o sistema de vedação e aperto das janelas e (c) foto da matriz montada com o sistema de fechamento das janelas de vidro [70].....	43
Figura 3.5 Espectros de emissão normalizados da lâmpada dicróica com e sem o filtro verde.....	45
Figura 3.6 Região ampliada do espectro de emissão da lâmpada dicróica após passagem da radiação pelo filtro verde.....	45
Figura 3.7 Variação da resistência elétrica de uma LDR com o aumento de luminosidade [64].....	46
Figura 3.8 Curva de distribuição de tempo de residência [65].....	47
Figura 3.9 (a) Esquema mostrando o sistema de detecção óptico; (b) Sistema acoplado a matriz de extrusão.....	49
Figura 3.10 Curva de calibração da pressão no cabeçote em função da voltagem produzida pelo indicador de pressão.....	51
Figura 3.11 Curva de calibração do torque da rosca em função da voltagem produzida pelo painel de controle da extrusora.....	52
Figura 3.12 Curva de calibração da rotação da rosca em função da voltagem produzida pelo painel de controle da extrusora.....	52
Figura 3.13 Tela de visualização das informações obtidas e comandos do programa Rheoptic 01v04.....	53
Figura 3.14 Tela de visualização do programa Rheoptic 02v04.....	54
Figura 3.15 Tela de visualização dos comandos do Programa Rheoptic 03v04.....	55
Figura 3.16 Detalhes dos ícones de comando do programa Rheoptic 03v04, incluindo a caixa de conversão.....	56
Figura 3.17 Tela de apresentação e comandos do programa Rheoptic 04v04. São apresentadas as curvas de sinal de voltagem e pressão em função do tempo, rotação programada e curva de ajuste (área branca no gráfico).....	57
Figura 3.18 Tela do Programa Rheoptic 05v04.....	58
Figura 3.19 Esquema do arranjo óptico com polarização cruzada montado	



para medida da voltagem de resposta ( $V_{\text{lida}}$ ) da célula foto-resistiva. ....	63
Figura 3.20 Fotos mostrando a válvula acoplada a matriz tipo fenda (a) vista lateral e (b) vista superior com detalhes do posicionamento do transdutor de pressão à esquerda. ....	65
Figura 4.1 Variação da $\eta_{\text{corr}}$ com a taxa de cisalhamento corrigida a) para o PS 1841 a diferentes temperaturas 230, 250 e 270 °C, b) para o PS 2560 a diferentes temperaturas 250 e 270 °C, c) para o PS 1841e 2560 na mesma temperatura 250 °C, e d) para o PS 1841, 2560 e M168 na mesma temperatura 270 °C.....	68
Figura 4.2 Termograma do policarbonado mostrando a $T_g$ .....	71
Figura 4.3 Carta de Cores de Michel-Lèvy e a curva teórica de Intensidade Normalizada em função do OPD (intervalo preto cinza).....	72
Figura 4.4 Relação entre $V_N$ fornecida pelo reofotômetro e os OPDs das placas de PC comparados com a curva teórica.....	75
Figura 4.5 Painel de controle do programa Rheoptic 04 utilizado para quantificar o efeito de birrefringência das janelas de vidro.....	80
Figura 4.6 Gráficos com a regressão linear a partir de $P_c$ igual a 65 psi para o PS N1841.....	81
Figura 4.7 Gráficos com a regressão linear a partir de $P_c$ igual a 45 psi para o PS N2560.....	83
Figura 4.8 Gráficos com a regressão linear a partir de $P_c$ igual a 75 psi para o PS M168.....	84
Figura 4.9 Perfis empíricos de pressão desenvolvidos a partir de zona de dosagem para a extrusora dupla rosca em função da taxa de alimentação ( $Q_A$ ).....	86
Figura 4.10 Variação da pressão de entrada do polímero no <i>slit die</i> com o tempo medido para diferentes taxas de alimentação.....	87
Figura 4.11 Variação do sinal no dispositivo óptico para taxa de alimentação de 1,0 kg/ h em função do tempo de medida obtida simultaneamente aos resultados da Figura 4.10.....	88
Figura 4.12 Variação da intensidade do sinal no dispositivo óptico como uma função da pressão de fluxo do PS para a taxa de alimentação de 1,0	

kg/ h.....	88
Figura 4.13 Intensidade do sinal no dispositivo óptico para o PS N1841 a diferentes taxas de alimentação.....	90
Figura 4.14 Intensidade do sinal no dispositivo óptico obtido para diferentes taxas de alimentação.....	91
Figura 4.15 Diferença de caminho óptico total (janela + polímero sob fluxo) em função da pressão.....	92
Figura 4.16 Diferença de caminho óptico gerado pelas janelas de vidro durante o fluxo do polímero estimado a partir da aproximação linear mostrado nas Figuras 4.6 a 4.8.....	92
Figura 4.17 Sobreposição da curvas de diferença de caminho óptico total e da janela sob pressão na condição de fluxo polimérico.....	93
Figura 4.18 Diferença de caminho óptico do polímero sob fluxo a diferentes taxas de alimentação.....	94
Figura 4.19 Birrefringência de fluxo do OS N1841 a diferentes taxas de alimentação para a temperatura de extrusão de 230 °C.....	94
Figura 4.20 Painel frontal do Programa Rheoptic 03v04, em que são mostrados os parâmetros operacionais, a birrefringência de fluxo (curva em amarelo) medida em tempo real, entre outras informações.....	95
Figura 4.21 Índices de refração ao longo das direções 1, 2 e 3 e a estrutura química do PS.....	97
Figura 4.22 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no <i>slit die</i> para o polímero processado a diferentes temperaturas e vazão constante ( $Q = 2,0$ kg/ h).....	98
Figura 4.23 Birrefringência induzida por fluxo do PS N1841 processado a diferentes temperaturas e taxas de alimentação a) 230 °C; b) 250 °C e c) 270 °C.....	99
Figura 4.24 Birrefringência induzida por fluxo para o PS N2560 a diferentes taxas de alimentação nas temperaturas de a) 250 °C e b) 270 °C.....	100
Figura 4.25 Birrefringência induzida por fluxo para o PS M168 a diferentes taxas de alimentação a 270 °C.....	100

Figura 4.26 Birrefringência induzida por fluxo para diferentes PS processados na mesma temperatura.....	102
Figura A1 Relação entre $V_N$ fornecida pelo sistema óptico de detecção, utilizando diferentes voltagens de lâmpada, e os OPDs das placas de PC comparados com a curva teórica: a) 4,5 V; b) 6,0 V e c) 7,0 V.....	119
Figura B1 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 01v04.....	121
Figura B2 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 02v04.....	122
Figura B3 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 03v04.....	123
Figura B4 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 04v04.....	124
Figura B5 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 05v04.....	124
Figura E1 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no <i>slit die</i> para o polímero PS N1841 a diferentes temperaturas: a) 250 °C e b) 270 °C. Resultados mostrando as flutuações de pressão.....	131
Figura E2 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no <i>slit die</i> para o polímero PS N2560 a diferentes temperaturas: a) 250 °C e b) 270 °C. Resultados mostrando as flutuações de pressão.....	132
Figura E3 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no <i>slit die</i> para o polímero PS M168 a temperatura de 270 °C. Resultados mostrando as flutuações de pressão.....	133



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

C = coeficiente de tensão óptica

CCD = “*Charge coupled device*” chip sensor que registra a imagem captada por uma câmera de vídeo

CON = perfil de rosca de condução

d = densidade

D = diâmetro da rosca

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTR = distribuição de tempos de residência

$E_{0x}$  = amplitude do campo elétrico no eixo x

$E_{0y}$  = amplitude do campo elétrico no eixo y

$E_{0x}$  = campo elétrico no eixo x

$E_{0y}$  = campo elétrico no eixo y

EC = elemento de condução

h = altura/ espessura

I = irradiância

$I_0$  = intensidade inicial

$I_{bjp}$  = intensidade do sinal de birrefringência das janelas de vidro sob pressão

$I_{bt}$  = intensidade do sinal de birrefringência total

k = constante de Boltzmann

K = constante geométrica da matriz

KB = bloco de malaxagem

L = comprimento

LDR = “*light dependent resistor*” célula foto-resistiva que depende da intensidade de luz

LH = elemento de passo reverso

LCP = cristal líquido polimérico

m = consistência

m = massa molar da unidade de repetição

MFI = medida do índice de fluidez

MMT = montmorilonita

$M_n$  = massa molar numérica média

MOLP = microscópio óptico de luz polarizada

$M_w$  = massa molar ponderal média

$n$  = número inteiro, incluindo o zero; índice de refração

$N$  = rotação da rosca

$n_0$  = birrefringência média

$N_A$  = número de Avogadro

$n_e$  = índice de refração do raio extraordinário

$n_o$  = índice de refração do raio ordinário

OPD = diferença de caminho óptico

OPD<sub>J</sub> = diferença de caminho óptico da janela

OPD<sub>JP</sub> = diferença de caminho óptico da janela sob pressão

OPD<sub>P</sub> = diferença de caminho óptico do polímero

OPD<sub>T</sub> = diferença de caminho óptico total

$P_c$  = pressão crítica

PC = policarbonato

PE = polietileno

PET = poli(etileno tereftalato)

PS = poliestireno

PP = polipropileno

$Q_A$  = vazão arbitrária

$Q_m$  = vazão volumétrica da matriz

$Q_r$  = vazão volumétrica da rosca

RPM = rotações por minuto

ROA = “rheo optical analyzer” analisador reo-óptico

$T$  = temperatura absoluta

$T_g$  = temperatura de transição vítrea

THF = tetrahidrofurano

$T_m$  = temperatura de fusão

Tor = torque

VAIM = “vibration-assisted injection molding” moldagem por injeção assistida com vibração

$V_C$  = voltagem para polarizadores cruzados

$V_{\text{lâmpada}}$  = voltagem da lâmpada

$V_{\text{lida}}$  = voltagem lida no reofotômetro

$V_N$  = voltagem para polarizadores normalizada

$V_P$  = voltagem para polarizadores em paralelo

$w$  = largura

$\alpha$  = parâmetros dimensionais da rosca

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

$\chi$  = ângulo de extinção

$\Delta n$  = birrefringência óptica

$\Delta n^d$  = birrefringência de distorção

$\Delta n^o$  = birrefringência orientacional

$\Delta P$  = variação de pressão no sentido longitudinal da rosca

$\Delta P_m$  = diferença da pressão ao longo da matriz

$\Delta \sigma$  = diferença de tensão aplicada

$\delta$  = diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário

$\eta_c$  = viscosidade do polímero no cabeçote

$\eta_{\text{corr}}$  = viscosidade do polímero corrigida

$\eta_m$  = viscosidade do polímero na matriz

$\phi$  = parâmetros dimensionais da rosca

$\lambda$  = comprimento de onda

$\lambda_0$  = comprimento de onda da luz incidente

$\theta$  = ângulo formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo óptico do polarizador





## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da área de materiais poliméricos não está limitado apenas ao surgimento de novos tipos de blendas ou compósitos, com aplicações das mais variadas, mas inclui a adaptação e aprimoramento de métodos analíticos de identificação ou caracterização destes materiais durante e após o seu processamento. No caso de realização de medidas em tempo real durante a extrusão, vários tipos de sondas podem ser instaladas ao longo do perfil ou no cabeçote de extrusão com o objetivo de monitorar determinada propriedade do material processado que se modificará em função dos parâmetros operacionais utilizados, presença de um outro componente formando blendas, promovendo reações químicas, entre outras possibilidades.

Neste contexto podem ser inseridas as várias técnicas de medida incluindo as reo-ópticas baseadas no fenômeno de birrefringência. As técnicas reo-ópticas quando acopladas ao processamento do polímero permitem acompanhar as mudanças reológicas sob vários aspectos sendo as principais: defeitos de fluxo e padrões de extinção decorrentes da interação com a luz em função da tensão aplicada, e com isso o grau de orientação das cadeias.

As técnicas reo-ópticas baseadas no fenômeno de birrefringência induzida por fluxo são ferramentas poderosas para acessar propriedades reológicas do polímero em condições de cisalhamento ou alongação. As medidas podem ser realizadas tanto em reômetros contendo sistemas ópticos específicos para detecção da birrefringência, como é o caso da análise reo-óptica (ROA), quanto a partir de matrizes instaladas em reômetros capilares ou em extrusoras. Estas técnicas podem ser aplicadas como mais uma alternativa para entendimento do comportamento reológico do polímero.

Vários são os dispositivos e arranjos ópticos a partir dos quais a birrefringência pode ser medida, sendo que a escolha do sistema óptico a ser aplicado dependerá da direção em que a análise será realizada. Assim, destacam-se as medidas em um plano formado por uma direção principal de fluxo e uma direção do perfil de velocidade (plano 1-2) e em um plano formado por uma direção principal de fluxo e uma direção neutra (plano 1-3). A grande

maioria dos trabalhos apresentados na literatura refere-se a medidas realizadas no plano 1-2. Contudo, é incipiente o número de pesquisadores que se dedicam ao estudo da birrefringência de fluxo ao longo do plano 1-3, durante a extrusão. Assim, buscou-se com este trabalho desenvolver um dispositivo óptico capaz de realizar medidas, em tempo real, do nível de orientação molecular do polímero durante a sua extrusão, por meio da medida da anisotropia óptica, na forma de birrefringência. Assim, buscou-se criar metodologias de aferição em bancada do sistema óptico proposto, que permitiram a correlação com as informações obtidas *in-line*, obtendo-se assim a birrefringência induzida por fluxo. No decorrer deste projeto foram aprimorados/ desenvolvidos tanto *hardware* quanto *software* para tornar possível a realização das medidas propostas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 O Fenômeno de Birrefringência

A luz pode interagir de várias formas com um meio material podendo levar a ocorrência de vários fenômenos como absorção, espalhamento, reflexão, refração, difração entre outros. Sabe-se que quando a luz incide sobre o material, a probabilidade de ocorrer a absorção é pequena caso as frequências da radiação eletromagnética sejam muito diferentes da frequência de ressonância das moléculas que compõem o meio, ocorrendo, contudo deformações das nuvens eletrônica (ou polarização) das moléculas. Assim, as nuvens eletrônicas passam a oscilar com uma frequência e direção semelhantes à da luz incidente. O resultado desta interação faz com que as moléculas irradiem luz com as mesmas características da luz incidente que também interage com o meio. Essa interação causa uma diminuição da velocidade de propagação da luz, cuja relação com a velocidade da luz no vácuo fornece o índice de refração do meio material em questão.

Sabe-se também que os materiais podem se apresentar como sendo isotrópicos ou anisotrópicos dependendo da direção em que determinada propriedade está sendo avaliada, inclusive em termos de interação com a luz. Assim, quando radiação eletromagnética atinge um material anisotrópico dois fenômenos ópticos principais podem ocorrer, o dicroísmo ou a birrefringência, embora outros fenômenos, também importantes, utilizados para caracterização do material, como espalhamento, difração e absorção também possam ocorrer. Entende-se por dicroísmo a absorção seletiva de um dos estados de polarização da radiação eletromagnética incidente no material em determinada direção. Por outro lado, a ocorrência da birrefringência se dá quando a radiação eletromagnética na região do visível, incide sobre um material e este apresenta dois índices de refração (ou dupla refração) [1].

Quando a luz, independente do seu estado de polarização inicial, se propaga em um meio material anisotrópico, há a formação de duas frentes de onda com estados de polarização perpendiculares, e que irão percorrer o

material com velocidades e direções diferentes. Aquela frente de onda que possui seu vetor campo elétrico orientado perpendicularmente ao eixo óptico do material é denominada frente de onda ordinária (ou raio ordinário), enquanto aquela orientada paralelamente é chamada de frente de onda extraordinária (ou raio extraordinário). Desta forma ao raio ordinário estará associado um índice de refração,  $n_o$ , e o raio extraordinário a outro,  $n_e$ . Assim, a birrefringência será a diferença entre estes dois índices de refração (Equação 2.1) [1, 2],

$$\Delta n = n_e - n_o \quad 2.1$$

em que  $\Delta n$  é a birrefringência óptica;  $n_e$  o índice de refração do raio extraordinário;  $n_o$  o índice de refração do raio ordinário.

A birrefringência é o resultado da interação diferenciada entre o campo elétrico da luz que se propaga no meio material, com os elétrons de valência dos átomos que o constituem. Ao fenômeno de anisotropia óptica podem ser atribuídos valores negativos ou positivos, conforme o tipo de material que está sob investigação. O sinal depende exclusivamente da velocidade de propagação dos raios ordinário e extraordinário. Uma forma de representação do sinal de birrefringência consiste em aplicar o princípio de Huygens a sólidos cristalinos uniaxiais (com apenas um eixo de simetria) ou biaxiais (com três eixos de simetria). Assim, deve-se considerar que, as ondas ordinárias que se propagam em um cristal uniaxial, a partir de uma fonte pontual no seu interior assumem um formato de ondas esféricas, enquanto as ondas extraordinárias são transmitidas como ondas na forma de um elipsóide de revolução (Figura 2.1). No caso de cristais biaxiais as duas frentes de onda são representadas por elipsóides de revolução [1, 3].

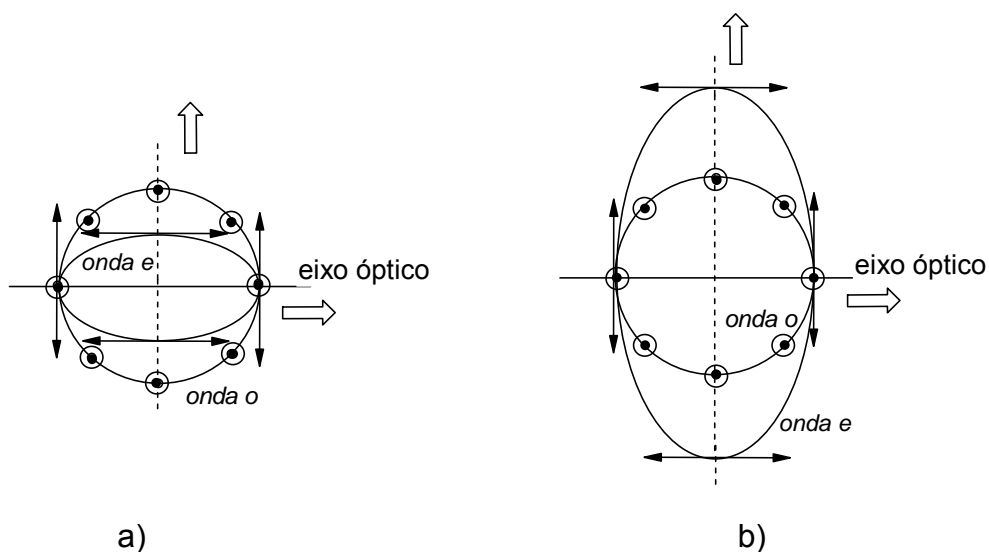


Figura 2.1 Representação das frentes de onda ordinária e extraordinária para materiais cristalinos uniaxiais birrefringentes a) positivo e b) negativo [1, 3].

Embora a birrefringência possa ser visualizada por meio de luz com polarização aleatória, este fenômeno é mais comumente explorado e difundido nas mais variadas áreas do conhecimento, ao se utilizar a luz com uma polarização específica. O caso mais simples de polarização é aquela denominada polarização linear em que a direção do campo elétrico, resultante da sobreposição de duas ondas perpendiculares, se mantém constante com tempo. A Equação 2.2 é uma relação geral entre os componentes de campos elétricos perpendiculares entre si, e dependendo da diferença de fase ( $\delta$ ) entre estes campos elétricos, têm-se distintos estados de polarização da luz, podendo ser elíptica ( $\delta = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, \dots$ ), circular ( $E_{0x} = E_{0y}$  e  $\delta = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, \dots$ ) ou, como apresentado, linear ( $\delta = 0$  e  $n\pi \dots$  para  $n = 1, 2, 3 \dots$ ) [3],

$$\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 + \left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)\cos\delta = \sin^2\delta \quad 2.2$$

em que  $E_x$  e  $E_y$  são os campos elétricos nos eixos  $x$  e  $y$ ;  $E_{0x}$ ,  $E_{0y}$  as amplitudes dos campos elétricos;  $\delta$  a diferença de fase entre os campos elétricos.

Um dos aspectos mais importantes da dupla refração se torna evidente quando luz polarizada linearmente é incidida e transmitida em um material birrefringente. Assim, quando a luz penetra no meio material a birrefringência é instantaneamente manifestada decompondo a radiação em duas outras ondas refratadas com polarização linear, mas com campos elétricos perpendiculares entre si, como já apresentado. Contudo, em função dos diferentes caminhos percorridos pelas ondas no material, quando estas emergem existirá uma diferença de fase em relação aos campos elétricos que é dado pela equação 2.3,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} h \Delta n \quad 2.3$$

em que  $\delta$  é a diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário;  $h$  a espessura da amostra;  $\lambda_0$  o comprimento de onda da luz incidente;  $\Delta n$  a birrefringência óptica.

Na Figura 2.2 tem-se a representação do fenômeno de birrefringência em relação a diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário (que inclusive altera o estado de polarização final da luz). Além disso, a diferença de caminho óptico (*Optical Path Difference – OPD*) entre estes raios é dada por (Equação 2.4):

$$OPD = \frac{\delta \lambda_0}{2\pi} \quad 2.4$$

Desta forma a Equação 2.3 pode ser representada como (Equação 2.5):

$$OPD = h \Delta n \quad 2.5$$

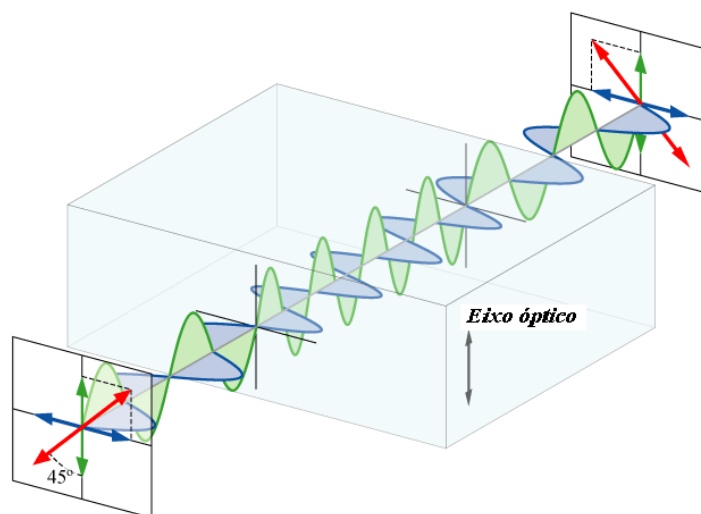


Figura 2.2 Representação esquemática da diferença de fase entre os raios ordinário e extraordinário, incluindo a mudança da polarização da radiação.

### 2.1.1 Transmissão de Luz através de Meios Birrefringentes

Os polarizadores são dispositivos ópticos que alteram o estado de polarização da luz sendo, portanto, muito importantes nos estudos envolvendo birrefringência, e alguns detalhes devem ser apresentados relativos à suas propriedades físicas. O primeiro deles se relaciona a intensidade de luz que é transmitida através do polarizador e alcança um detector. Sabe-se que a intensidade de radiação que chega ao detector é reduzida, por outro lado, esta intensidade se mantém constante independente da posição (rotação) do polarizador em relação ao seu eixo de referência (eixo z da Figura 2.3). No entanto, ao se posicionar um outro polarizador (denominado analisador), idêntico ao primeiro, antes do dispositivo de detecção, haverá uma mudança na intensidade de luz que será medida em função do ângulo relativo entre os dois polarizadores (Figura 2.4), e será determinada pela lei de Malus (Equação 2.6) [1]. Portanto, nenhuma luz chegará ao detector quando o polarizador e o analisador estiverem posicionados a  $90^\circ$  em relação a seus respectivos eixos ópticos, e com este arranjo os polarizadores são ditos cruzados. Uma outra

situação é aquela, em que os polarizadores têm seus eixos de transmissão paralelos e a intensidade de luz que chega ao detector será máxima,

$$I(\theta) = I_0 \cos^2(\theta) \quad 2.6$$

em que  $I$  é a irradiância;  $I_0$  um fator que depende da velocidade da luz  $c$ , da permissividade do meio  $\epsilon_0$  e da amplitude do vetor campo elétrico  $E_0$ .

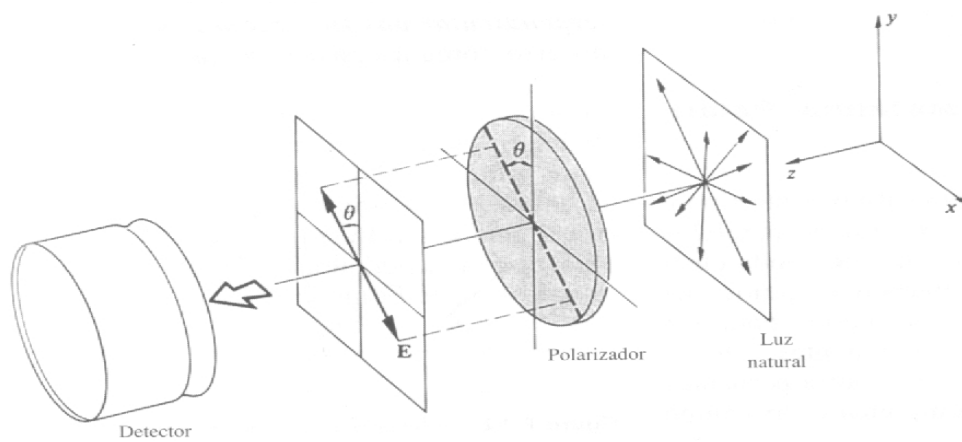


Figura 2.3 Polarização linear da luz natural [1].

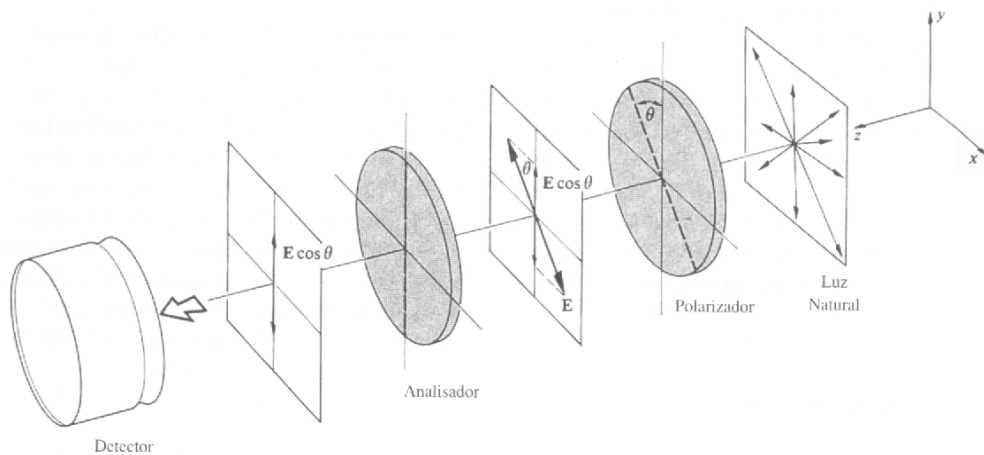


Figura 2.4 Sistema representando a Lei de Malus com polarizador e analisador lineares [1].



Ao se posicionar um material birrefringente, que possui o eixo óptico homogêneo, entre polarizadores cruzados a Lei de Malus deve ser modificada, já que a intensidade de luz que é transmitida e atinge o detector depende do ângulo formado entre o eixo óptico do material em relação aos polarizadores (Equação 2.7), devendo ser considerada também a diferença de fase existente entre os raios extraordinário e ordinário [4]

$$I = I_0 \cdot \text{sen}^2 2\theta \cdot \text{sen}^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad 2.7$$

em que  $I_0$  é a intensidade inicial;  $\theta$  o ângulo formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo óptico do polarizador.

A Equação 2.7 ainda pode ser representada em termos de OPD, obtendo-se a Equação 2.8.

$$I = I_0 \cdot \text{sen}^2 2\theta \cdot \text{sen}^2 \left( \frac{OPD\pi}{\lambda_0} \right) \quad 2.8$$

Considerando novamente os raios ordinário e extraordinário que emergem da amostra birrefringente, dependendo da fase ( $\delta$ ) ou do OPD entre eles, poderá ocorrer interferência destrutiva completa quando  $OPD = n\lambda_0$ , e construtiva máxima para o  $OPD = n\lambda_0/2$ , para  $\theta$  igual a  $45^\circ$ . Assim, quando luz monocromática incide sobre a amostra, para qualquer OPD igual ou múltiplo do comprimento de onda da radiação, o material estará totalmente escuro. No entanto, ao se utilizar luz branca, as condições de interferência destrutiva ou construtiva serão diferentes para cada comprimento de onda que a compõe. Com isso, uma grande variedade de cores de interferência será vista com a variação do OPD da amostra. Ao conjunto das cores de interferência chama-se de Carta de Cores de Michel-Lévy (Figura 2.5).

Uma outra condição em que a intensidade de radiação transmitida é nula é aquela em que o material birrefringente tem seu eixo óptico posicionado a  $45^\circ$

entre os eixos ópticos dos polarizadores cruzados. A seguir a amostra é girada de forma que um dos eixos ópticos coincide com o eixo do polarizador e o material se torna escuro. O menor ângulo em que o material é rotacionado para a obtenção de um campo escuro é chamado de ângulo de extinção ( $\chi$ ), e possui relação direta, por exemplo, com o nível de tensão presente no material [5, 6].

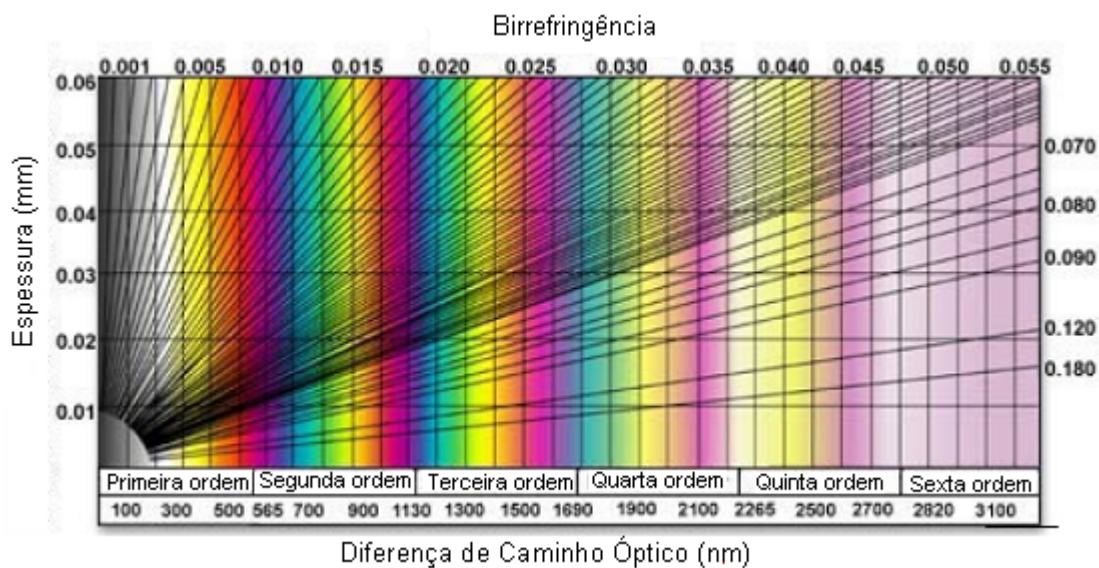


Figura 2.5 Carta de Cores de Michel-Lévy [7].

## 2.2 Birrefringência em Polímeros

A unidade de repetição de um polímero é considerada opticamente anisotrópica, já que a interação de um feixe de luz com a nuvem eletrônica dos átomos que a compõe é dependente da direção em que está sendo incidida. Isso se deve a capacidade de polarização da nuvem eletrônica nas diferentes direções. Contudo, quando as moléculas poliméricas possuem uma conformação aleatória o efeito da anisotropia das unidades de repetição é cancelado e o polímero torna-se isotrópico [4]. Esta é uma situação muito específica e sistemas poliméricos que se apresentam isotrópicos tem aplicações, por exemplo, na área de óptica de alto desempenho [8]. Na prática, porém, os polímeros sempre estão submetidos a campos de tensão gerando

organização de segmentos das moléculas e a quantificação da birrefringência é uma forma de avaliar o nível de orientação.

A equação de Lorentz-Lorenz (Equação 2.9) é uma relação geral entre o índice de refração e a polarizabilidade, que considera o comportamento médio de todos os átomos que constituem o material. Na equação 2.9 está sendo considerada a polarizabilidade total da unidade de repetição de um polímero qualquer [4, 9-11],

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_e \quad 2.9$$

em que  $n$  é o índice de refração;  $m$  a massa molecular da unidade de repetição;  $d$  a densidade do polímero;  $N_A$  o número de Avogadro;  $\alpha_e$  a polarizabilidade eletrônica de uma unidade de repetição.

O polímero se torna biaxial quando é submetido a um campo de tensão, e para se avaliar o seu nível de orientação por meio da birrefringência haverá a coincidência de um dos eixos ópticos do material com o eixo de transmissão da radiação utilizada. A investigação acontecerá em relação ao plano formado pelos outros dois eixos ópticos, que apresentam polarizabilidades diferentes (Figura 2.6). A equação 2.9 deve ser modificada para considerar este efeito, originando a Equação 2.10 [10, 11],

$$\left[ \frac{n_{11}^2 - 1}{n_{11}^2 + 2} - \frac{n_{33}^2 - 1}{n_{33}^2 + 2} \right] \cdot \frac{m}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A (\alpha_{11} - \alpha_{33}) \quad 2.10$$

em que  $n_{11}$  é o índice de refração paralelo ao eixo 1;  $n_{33}$  é o índice de refração paralelo ao eixo 3;  $\alpha_{11}$  a polarizabilidade eletrônica na direção 1;  $\alpha_{33}$  a polarizabilidade eletrônica na direção 3.

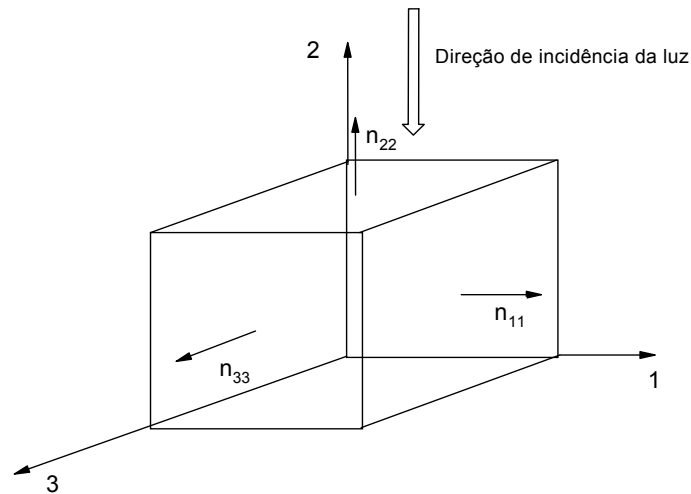


Figura 2.6 Representação dos índices de refração para um material biaxial.

Deve-se destacar que no caso de materiais poliméricos a birrefringência é sempre a soma de duas contribuições diferentes (Equação 2.11),

$$\Delta n = \Delta n^d + \Delta n^o \quad 2.11$$

em que  $\Delta n^d$  é a birrefringência de distorção;  $\Delta n^o$  a birrefringência orientacional.

A birrefringência de distorção está associada com as deformações elásticas das ligações e ângulos de valência, este tipo leva a um aumento da energia interna das moléculas, enquanto a birrefringência orientacional se deve a orientação das unidades de repetição opticamente anisotrópicas, que leva a uma diminuição da entropia molecular. Assim, se o polímero se encontra acima ou abaixo de sua  $T_g$  haverá a predominância de outro tipo de birrefringência. Quando um polímero é aquecido acima de  $T_g$  e submetido a uma tensão elongacional tem-se a birrefringência orientacional, por exemplo, em filmes [12, 13]. Se a aplicação da tensão se dá abaixo de  $T_g$  ocorre a birrefringência fotoelástica, muito utilizada para avaliar o nível de tensão residual do material [14-15]. Pode-se avaliar a birrefringência da fase amorfa, da fase cristalina e a birrefringência de forma, considerando o fator de orientação de Herman que relaciona o ângulo formado entre a direção de estiramento e o eixo óptico principal das unidades de repetição [16-18]. A birrefringência cristalina

envolvendo a formação de estrutura supramacromoleculares como esferulitos é muito utilizada em estudos de cristalização, sendo uma das aplicações mais comuns de birrefringência em polímeros [19-25]. No caso de cristais líquidos poliméricos (LCP) a birrefringência pode ser aplicada para se definir temperaturas de transição de fase [26, 27]. Um outro tipo importante de birrefringência é aquela em que o polímero é submetido ao fluxo devido a aplicação de uma tensão. Este fenômeno pode ser estudado tanto em solução [28, 29], quanto no caso de polímeros amorfos acima de  $T_g$  ou semicristalinos acima de  $T_m$ . A birrefringência de fluxo também é conhecida como temporária ou artificial [5, 11, 30].

### 2.2.1 Birrefringência de Fluxo

Um líquido pode ter suas moléculas orientadas por meio da aplicação de campos elétricos, magnéticos, ondas acústicas ou por meio do fluxo mecânico [1, 11]. Neste último caso existe uma relação entre a tensão aplicada e a orientação das moléculas do sistema em investigação, no caso polímeros sob fluxo (Equação 2.12),

$$\Delta n = C \cdot \Delta \sigma \quad 2.12$$

em que  $C$  é o coeficiente de tensão óptica;  $\Delta \sigma$  a diferença de tensão aplicada.

A relação mostrada anteriormente foi primeiramente desenvolvida por Maxwell, embora o fenômeno de birrefringência em sólidos tenha sido descoberto por Brewster [10, 11], e foi aplicada posteriormente a birrefringência induzida por fluxo.

Assim, conhecendo a tensão aplicada no polímero para que este possa fluir, bem como o valor do coeficiente de tensão óptica, a orientação das cadeias poliméricas pode ser estimada por meio da birrefringência apresentada. Novamente destaque-se que a birrefringência é uma medida indireta do nível de organização ou orientação do polímero, já que na prática em termos de reologia o interesse se encontra na relação entre tensão e

deformação. Nota-se que a equação 2.12 é, portanto, a base da relação entre uma propriedade óptica (birrefringência) e as propriedades reológicas de um polímero.

Vale destacar ainda que o coeficiente de tensão óptica é originado da teoria da flexibilidade das cadeias deduzida por Kunh e Grün [4, 10, 11, 16], e possui a seguinte forma (Equação 2.13),

$$C = \frac{\Delta n}{\Delta \sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n_0 + 2)^2}{n_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad 2.13$$

em que  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  a temperatura absoluta;  $n_0$  a birrefringência média;  $\alpha_1 - \alpha_2$  a diferença de polarizabilidade das ligações.

Sabe-se que tanto o índice de refração quanto a tensão são grandezas tensoriais de forma que ao se aplicar uma tensão de cisalhamento simples sob o material haverá uma relação direta entre os componentes não nulos dos tensores, sendo para o caso do índice de refração:  $n_{11}$ ,  $n_{22}$ ,  $n_{33}$  e  $n_{12}$ . Portanto, a birrefringência pode ser analisada em qualquer dos planos que possuem as componentes normais e a componente  $n_{12}$ . Assim, as relações entre os índices de refração e a tensões assumem as seguintes formas (Equações 2.14-2.16) [10,11],

$$\Delta n \cdot \cos 2\chi = n_{11} - n_{22} = C(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad 2.14$$

$$\Delta n \cdot \sin 2\chi = n_{12} = C\sigma_{12} \quad 2.15$$

$$n_{11} - n_{33} = C(\sigma_{11} - \sigma_{33}) \quad 2.16$$

em que  $\chi$  é o ângulo de extinção;  $\sigma_{11}-\sigma_{22}$  a primeira diferença de tensões normais;  $\sigma_{11}-\sigma_{33}$  a segunda diferença de tensões normais e  $\sigma_{12}$  a tensão de cisalhamento.

Na literatura são descritos vários trabalhos em que o fenômeno óptico de dupla refração é aplicado, considerando o coeficiente de tensão óptica, para se

chegar às propriedades reológicas de polímeros sob fluxo, por meio das equações descritas anteriormente.

### 2.2.2 Birrefringência como Princípio das Técnicas Reo-ópticas

Diferente dos métodos mecânicos de medidas de propriedades reológicas, como a reologia capilar ou a de placas paralelas ou cone-placa, que envolvem a aplicação de uma tensão de cisalhamento e a verificação da resposta por meio da dificuldade de deformação do material polimérico devido à suas características viscoelásticas, as técnicas reo-ópticas envolvendo a birrefringência, se baseiam na resposta da interação da luz com o material submetido a campos de tensão seja por cisalhamento ou elongacionais. As técnicas reo-ópticas têm como principais vantagens: a não perturbação do fluxo do polímero devido a passagem do feixe de radiação; são necessárias pequenas dimensões do fluxo para realização da medida com o uso de um feixe de radiação localizado; a velocidade de resposta ou aquisição da informação é muito rápida. Contudo, deve-se destacar que a realização de medidas por meio de técnicas reo-ópticas limita-se a polímeros transparentes [31, 32].

No item 2.2.1 foram apresentadas as equações que relacionam a birrefringência de polímeros com a tensão aplicada para que eles possam fluir. Nota-se que existe a possibilidade de correlação entre as duas variáveis ( $\Delta n$  e  $\Delta\sigma$ ) em qualquer das direções apresentadas na Figura 2.6.

Na literatura, são apresentados trabalhos envolvendo técnicas reo-ópticas, tendo como princípio a birrefringência e que se tornaram ferramentas importantes para medidas de diferenças de tensões normais [5, 33], verificação de instabilidades de fluxo em matrizes instaladas em reômetros [34-36] ou em extrusoras [4, 30, 37, 38].

Na maioria dos casos a birrefringência de fluxo é explorada ao longo da direção 3, tendo como plano de análise aquele formado entre a direção principal de fluxo (direção 1) e a direção ao longo da qual há variação da

velocidade (direção 2). A razão para escolha deste plano de observação se deve às relações diretas entre birrefringência, tensões normais e ângulo de extinção (Equações 2.14-2.16). Além disso, para que as imagens resultantes dos campos de tensão possam ser melhor visualizados, com o uso de um arranjo óptico adequado, a geometria retangular é a escolhida com maior frequência (Figura 2.7). Da mesma forma que ocorre na reometria capilar a razão de aspecto nas matrizes retangulares é sempre elevada.

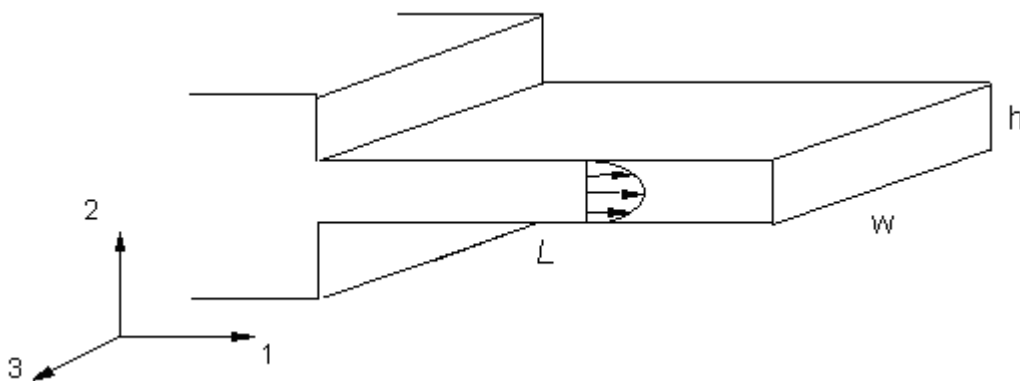


Figura 2.7 Geometria típica de *slit die* para estudos de fluxo birrefringente.

Uma outra possibilidade, menos explorada, é aquela em que a medida é realizada ao longo da direção 2 (Figura 2.7), tendo como objetivo a análise do fluxo no plano 1-3. Diferente, do que ocorre no plano 1-2, em que o aumento da taxa de cisalhamento leva ao aparecimento de um maior número de franjas isocromáticas [5]. Assim, o perfil de franjas apresentada é característico da tensão aplicada ao material para que ele possa fluir. Contudo, ao se analisar o comportamento óptico no plano 1-3 deve ser considerado a soma de todos os campos de tensão e velocidade.

Chai et al [39] estudaram a birrefringência induzida por fluxo em um analisador por reometria óptica (ROA) de placas paralelas para dois tipos de polietilenos, tendo como variação estrutural o número de ramificações. Foram realizadas experiências com regimes de cisalhamento semelhantes para os materiais e verificada a resposta de orientação do polímero por meio da birrefringência medida. Foi observado que com a variação rápida da taxa de cisalhamento, sendo mantida no valor desejado em função do tempo, a



birrefringência atinge um máximo e permanece neste valor para o PE linear de baixa densidade, o mesmo não ocorrendo para o PE linear de baixa densidade com ramificações longas, que apresentou picos cada vez mais pronunciados à medida que a taxa de cisalhamento foi aumentada. Este comportamento representa o acúmulo passageiro de tensões por parte do polímero com ramificações longas, pois com a aplicação da taxa de cisalhamento as cadeias não conseguem relaxar com a mesma velocidade em que o esforço foi aplicado.

Já Barone e Wang [40,41] utilizando como polímero o poli (1,4 butadieno) adaptaram um *slit die* transparente na saída de um reômetro capilar e associaram a intensidade do sinal devido a passagem de luz linearmente polarizada pelo polímero sob fluxo com a formação de defeitos de fluxo (por ex. pele de cação). Com o arranjo óptico proposto pelos autores foi possível realizar medidas de intensidade do sinal e birrefringência ao longo do comprimento do *slit die* [40] e foram registradas cores de interferência produzidas com o fluxo do material, por meio de uma câmera CCD [41]. Verificaram que ao se estabelecer o fluxo estacionário a intensidade do sinal registrado e as cores de interferência no centro do *slit* se mantinham constantes, mas sempre correspondendo a valores menores do que na região de saída. Em relação aos sinais obtidos na saída do *slit* foi observada uma oscilação que correspondia a escuro e claro (luz monocromática) ou verde/amarelo (luz branca), cuja frequência era comparada com aquela de aparecimento dos defeitos superficiais, e que aumentava com a tensão aplicada. As observações realizadas estavam em perfeita concordância com os movimentos moleculares atribuídos a formação da pele de cação visto que com o estiramento da molécula tem-se a sua orientação, correspondendo a um aumento ou diminuição de sinal dependendo da região de diferença de fase da curva de intensidade em função da diferença de fase.

Shabana e Addul-Jaeel [42] realizaram um estudo comparando os resultados de anisotropia óptica obtidas para amostras na forma de placas com o uso de um interferômetro de Michelson com polarizador e um outro sistema mais simples composto por fonte de radiação, polarizadores e detector. No

caso do interferômetro as medidas dos índices de refração foram realizadas perpendicular e paralelamente ao comprimento da amostra, e a birrefringência foi calculada pela diferença entre os dois valores. Para o outro sistema a birrefringência foi calculada em função da intensidade de luz transmitida pela amostra. Foi verificada uma boa correlação entre a birrefringência medida pelas duas técnicas, e as pequenas diferenças existentes foram atribuídas a dificuldade de investigação da mesma região das amostras.

Angstadt e Counter [43] também realizaram estudos de birrefringência ao longo do plano 1-3, mas neste caso verificaram o comportamento de orientação das cadeias de PS em um molde de injeção com o uso de um procedimento denominado moldagem por injeção com vibração assistida (VAIM). Neste caso foi utilizado um sistema de captação de imagem (câmera CCD), alinhada ao feixe de luz que era transmitido através da amostra no molde de injeção. Neste caso, as paredes do molde eram transparentes onde filmes polarizadores foram impregnados. Foi verificado que em função de um menor tempo de vibração as moléculas experimentavam uma relaxação maior durante o empacotamento, e com tempos de vibração maiores as tensões impostas eram acumuladas, levando inclusive a um deslocamento de distribuição de birrefringência para o interior da cavidade do molde. O mesmo comportamento foi observado para o aumento da pressão de empacotamento. A grande vantagem deste processo estava relacionada com a movimentação da rosca que introduzia uma nova frente de material fundido que empurrava aquele que já estava em fase de congelamento no molde, forçando uma orientação das cadeias.

Em um trabalho realizado por Kume et al [44] foram estudadas várias propriedades reológicas e ópticas de PS em solução, submetidas à diferentes taxas de cisalhamento. Neste caso um reômetro de tensão controlada foi o equipamento utilizado e nele foi montado o sistema óptico. Foram definidas condições de cisalhamento em que as propriedades da solução sofreram modificações. Os autores notaram que os resultados de birrefringência concordavam com aqueles de espalhamento de luz, pois com o aumento da tensão de cisalhamento ocorria um maior espalhamento da luz, devido a

formação de regiões orientadas com dimensões da ordem do comprimento de luz da radiação incidente, e uma maior birrefringência indicando maior orientação das cadeias.

Os trabalhos apresentados anteriormente têm em comum o plano a partir do qual a birrefringência foi medida, podendo-se notar algumas aplicações e correlações importantes como a orientação, acúmulo de tensões em função do processamento, análise de defeitos de fluxo, comparação com métodos alternativos de medidas de anisotropia óptica, entre outras. Vale ressaltar que, trabalhos envolvendo medida de birrefringência induzida por fluxo de polímeros fundidos em matrizes retangulares ao longo do plano 1-3 são raros, sendo esta uma das motivações de realização deste trabalho.

### 2.2.3 Desenvolvimento de Dispositivos Ópticos para Medida de Birrefringência em Polímeros

Alguns autores destacam o uso de compensadores instalados ao longo da direção de propagação da luz polarizada após ter sido transmitida pela amostra [11, 45]. Nestes casos os valores de birrefringência eram obtidos diretamente da leitura dos compensadores, não havendo a necessidade de nenhuma calibração e envolvia um tempo longo para sua realização.

Já outro autor que merece destaque é Fuller et al [46-48], que desenvolveu equipamentos e técnicas para medida de birrefringência de polímeros em solução, sempre com o objetivo de torná-las mais rápidas e precisas, sendo que o foco estava nas condições de fluxo transientes. Em um dos trabalhos os autores adicionaram um modulador fotoelástico entre o polarizador e a amostra, que consistia de um cristal de fluoreto de cálcio no qual foi cementado um material piezoelétrico. Desta forma a frequência ressonante aplicada estava relacionada com a diferença de caminho óptico no cristal de fluoreto de cálcio. Usando várias considerações matemáticas os autores chegaram a relações entre a intensidade do sinal da amostra e da referência em função da frequência ressonante aplicada. As experiências para aplicação da técnica foram realizadas tanto para uma placa de  $\lambda/4$  quanto para

o fluxo de uma solução de xantana em glicerol e água. Os resultados obtidos mostraram uma ótima relação com os resultados de simulação, para a placa de onda, e para a solução semelhantes àqueles mostrados na literatura. Este método apresentou como principais vantagens a rápida resposta de detecção bem como a elevada precisão na medida.

A aplicação dos dispositivos desenvolvidos por Fuller et al. [48], deu origem a técnicas muito sofisticadas de medida de anisotropia óptica em polímeros como aquelas aperfeiçoadas por Takahashi [49]. Neste caso são utilizados dois feixes de radiação polarizada obtidas a partir de geradores de estados de polarização, que atravessam o material em uma célula de fluxo transparente segundo dois ângulos (um deles segundo a direção do gradiente de velocidade e o outro formando um ângulo com a direção neutra). As radiações agora com novos estados de polarização passam através de moduladores analisadores e chegam até o foto-detector. Com este arranjo denominado analisador por reometria óptica de duplo feixe os autores conseguiram determinar a birrefringência de fluxo de uma solução de surfactante, bem como determinar parâmetros reológicos como a primeira e segunda diferença de tensões normais.

Já Clasen e Kuliche [50] desenvolveram um sistema para determinação da birrefringência de fluxo a partir de um método utilizando lasers pulsados, que incidiam sobre uma solução aquosa hidroxipropil celulose com planos de polarização e intensidades diferentes. As medidas de birrefringência foram comparadas com aquelas obtidas por um sistema de modulação fotoelástica de radiação, sendo encontrado uma boa correlação entre os resultados. Assim modulando os padrões de operação do laser que chegava a amostra foi possível calcular sua birrefringência. Os autores apontam para medidas de birrefringência de ordem de  $10^{-8}$ .

Contudo, sistemas mais simples podem ser utilizados para medidas de birrefringência como aquele empregado por Hoppler et al [12]. Estes autores modificaram o sistema proposto por Matsumoto e Bogue [51] e assim submeteram placas de PS a fluxo elongacional em um equipamento por eles desenvolvido. As experiências foram realizadas a temperatura de 140 °C.

Neste caso o polímero foi fixado em dois conjuntos de rolos, sendo possível submetê-lo a taxas de extensão e de deformação de Hencky constantes. O feixe de luz polarizada linearmente foi transmitido através do material a partir de uma fonte de radiação monocromática. A radiação que emergia da amostra era modulada por meio de uma placa de onda. Esta nova frente de ondas passava em um novo polarizador que as separavam em dois componentes, um deles vibrando no mesmo plano da radiação incidente e outro perpendicular. As intensidades destes foram medidas simultaneamente por meio de fotodiodos instalado perpendicularmente ao segundo polarizador. Os sinais gerados nos fotodiodos eram complementares de forma que a soma destes correspondia a intensidade inicial da radiação. Com este arranjo foi possível medir o OPD e em função da intensidade dos sinais. Foi observado que os ensaios conduzidos a uma taxa de alongação de Hencky constante, levavam a uma anisotropia óptica elevada (medido por meio da birrefringência), enquanto para a condição de alongação a deformação constante a birrefringência foi menor. Estes comportamentos foram relacionados à viscosidade alongacional do polímero.

Um dos arranjos ópticos mais simples é aquele utilizado para medidas ao longo do plano 1-2, sendo que a propagação da radiação se dá na direção neutra. De acordo com Martyn et al [5] a utilização de câmeras CCD promoveu um avanço nos estudos de birrefringência, já que a avaliação do resultado pode ser realizada em tempo real. Neste caso o interesse reside na ordem da franja que surge quando o polímero é submetido ao fluxo, pois está diretamente relacionada com a birrefringência e a tensão ao qual o polímero foi submetido. Assim, um feixe de radiação é transmitido através da amostra localizada entre polarizadores e placas de onda até chegar à câmera para análise de imagens. Assim, diferente das medidas no plano 1-3 em que o interesse reside na intensidade de luz que atravessa a amostra, no caso das medidas no plano 1-2 a análise é feita em função do padrão de interferência da radiação com a orientação do polímero em relação aos campos de tensão.

### 2.3 O Processo de Extrusão

O processo de extrusão é provavelmente a operação unitária mais importante na área de conformação de materiais poliméricos por ser contínuo e apresentar elevada produtividade. Consiste basicamente na alimentação, do material por meio de um funil, em um cilindro, denominada de barril, aquecido por meio de resistências ou fluidos térmicos, onde se localiza uma rosca arquimediana, que é responsável pelo transporte e cisalhamento do material, que é fundido e bombeado através de uma matriz com uma abertura tal que após a solidificação do polímero apresentará o formato desejado [52, 53].


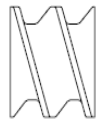

As extrusoras podem ser operadas com o uso de uma rosca, simplesmente denominada rosca simples, ou roscas múltiplas, sendo o principal exemplo as extrusoras dupla rosca. As diferenças principais entre os dois tipos de extrusoras citadas estão relacionadas com a capacidade de mistura e trocas térmicas, sendo as extrusoras dupla rosca as mais eficientes em relação às diferenças citadas [52, 53].

Devido à importância da extrusora dupla rosca durante a realização deste trabalho, algumas de suas principais características serão apresentadas a seguir.

As extrusoras dupla rosca podem ser classificadas quanto ao sentido de rotação das roscas, podendo ser: co-rotativa (as duas roscas giram no mesmo sentido) ou contra-rotativa (as roscas giram em sentido contrário). E quanto ao posicionamento das roscas tem-se: não interpenetrantes (existe um distância entre os filetes das roscas), tangenciais (os filetes de uma rosca tangencial aqueles de outra rosca) e as interpenetrantes (os filetes de uma rosca se encaixam no canal da outra). Além disso, essas extrusoras podem ser modulares, tanto o barril quanto o perfil da rosca podem ser montados de forma a produzir o melhor efeito de mistura. Isso faz com que essas extrusoras se tornem equipamentos muito versáteis tendo aplicações para a obtenção dos mais variados tipos de polímeros [54]. Vale destacar ainda que uma parte do desenvolvimento alcançado em áreas como nanocompósitos poliméricos, blendas e o processamento reativo se deve ao uso destas extrusoras.

Ao se montar um perfil de rosca para determinada aplicação dois tipos principais de elementos de rosca são usados, aqueles denominados de elementos de condução (EC) que possuem baixa capacidade de cisalhamento, mas elevada capacidade de transporte. Estes elementos têm como principal característica o tamanho do passo (distância entre dois filetes consecutivos), que influencia no grau de preenchimento dos canais. As extrusoras geralmente são operadas em uma condição de semi-preenchimento de canais (*starved*), de forma que o tamanho do passo é utilizado para este controle. O outro tipo de elemento é o elemento de mistura ou malaxador, tendo, portanto, como principal característica a elevada capacidade de mistura em detrimento da condução. Estes elementos são formados por discos unidos na direção perpendicular ao eixo de rotação da rosca. As disposições angulares dos sucessivos discos ao longo do eixo da rosca, bem com sua largura influenciam marcadamente na capacidade de mistura. Os dois tipos de elementos apresentados anteriormente ainda podem ser de passo esquerdo (ou passo reverso – LH), tendo as mesmas características descritas anteriormente, mas que forçam o material a ser conduzido no sentido contrário à matriz da extrusora [55]. As Tabelas 2.1-2.3 mostram resumidamente as principais características dos elementos de condução de malaxagem.

Tabela 2.1 Ação dos elementos de condução [55].

Elemento	Descrição	Cisalhamento	Transporte	Grau de Enchimento
	Fluxo direito, passo de rosca largo	Baixo	Rápido	Baixo
	Fluxo direito, passo de rosca estreito	Baixo	Lento	Elevado
	Fluxo reverso, passo de	Baixo	Contra-fluxo	Elevado

	rosca estreito			
--	----------------	--	--	--

Tabela 2.2 Influência dos ângulos formados entre os discos em um elemento de malaxagem, foram considerados apenas os elementos de 45° e 90° [55].

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

Tabela 2.3 Influência da largura dos discos dos elementos de malaxagem [55].

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

Destaca-se que os elementos de passo reverso desempenham um papel importante no perfil de rosca de uma extrusora dupla rosca, já que produzem um fluxo de contrapressão por transportarem o material em sentido inverso. Com isso, o material fluindo no sentido normal tem que superar a resistência imposta pelo elemento de passo reverso. Esse balanço de forças faz com que tanto a pressão local no barril quanto o grau de preenchimento aumentem, dando origem a uma região chamada de barreira do fundido (Figura 2.8). Estes



elementos fazem o tempo de residência do material na extrusora seja aumentado, e quando posicionados após elementos de malaxagem aumentam a capacidade de mistura.

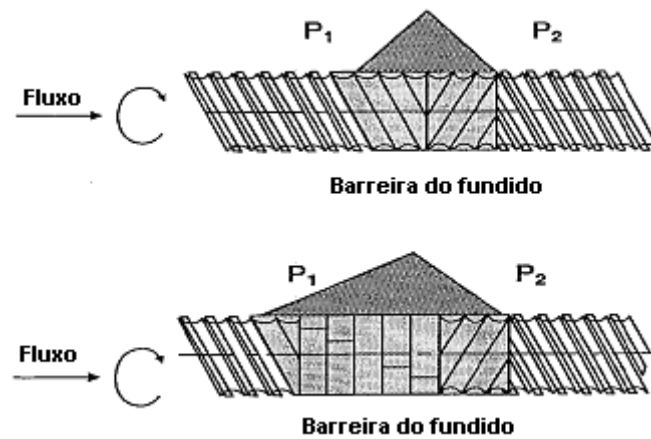


Figura 2.8 Perfil de pressão ao longo da rosca contendo um elemento de condução de passo reverso [55].

### 2.3.1 Ponto Operacional de uma Extrusora

Durante o processamento do material por meio da extrusão, existirá uma condição ótima de operação relacionada com a vazão do polímero e a pressão desenvolvida ao longo da rosca. O equacionamento do ponto operacional da extrusora a divide em duas regiões, aquela que compreende a vazão na rosca e a outra que estabelece a vazão da matriz. A primeira delas compreende a rosca e o cabeçote, cuja equação (2.17) de vazão é apresentada a seguir, e a curva obtida com a variação da rotação da rosca é denominada curva característica da rosca [56],

$$Q_r = \alpha N - \frac{1}{L} \frac{\phi \cdot \Delta P}{\eta_c} \quad 2.17$$

em que  $Q_r$  é a vazão volumétrica;  $N$  a rotação da rosca;  $\eta_c$  a viscosidade do polímero no cabeçote;  $\Delta P$  a variação de pressão no sentido longitudinal da rosca;  $L$  o comprimento da rosca;  $\alpha$  e  $\phi$  outros parâmetros dimensionais da rosca.

A equação 2.17 possui dois termos sendo o primeiro relacionado com o fluxo de arraste no sentido positivo, devido ao movimento de rotação da rosca, e o outro sendo o fluxo de contra pressão pela restrição ao movimento imposta pelo cabeçote.

A segunda região que compreende a matriz de extrusão apresenta equação (2.18) de vazão dada por:

$$Q_m = K \frac{\Delta P_m}{\eta_m} \quad 2.18$$

em que  $Q_m$  é a vazão na matriz;  $\Delta P_m$  a diferença da pressão ao longo da matriz;  $\eta_m$  a viscosidade do polímero na matriz; K a constante geométrica.

Quando as curvas características da rosca e da matriz são mostradas em um mesmo gráfico, os pontos de interseção entre elas representam os pontos operacionais da extrusora (Figura 2.9).

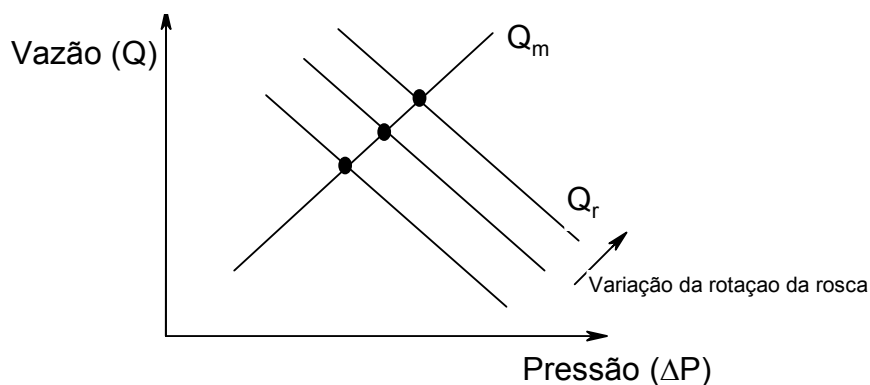


Figura 2.9 Pontos operacionais da extrusora para diferentes rotações da rosca [56].

A equação 2.17 pode ser rearranjada de forma que o perfil da pressão no sentido longitudinal da rosca esteja em função do seu comprimento, e este perfil pode ser estabelecido para extrusoras de rosca simples com diferentes geometrias. Assim,

$$\Delta P = L \frac{\eta_c}{\phi} (\alpha N - Q_r)$$

Quando a equação anterior é aplicada para uma rosca simples com parâmetros geométricos constantes ao longo do seu comprimento o perfil de pressão em função da vazão pode ser descrito pelas retas apresentadas na Figura 2.10. Neste caso foi considerado o efeito do gradiente de pressão a partir do cabeçote, de forma que para uma vazão nula a pressão no cabeçote seria máxima e a medida que esta pressão diminui a vazão aumenta [56].

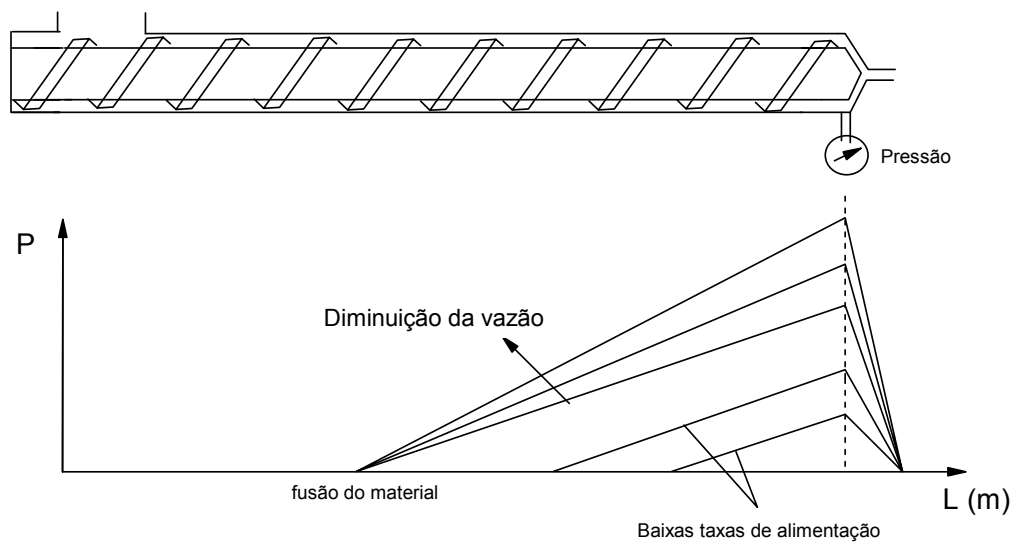


Figura 2.10 Perfis da diminuição de pressão longitudinal com a vazão no cabeçote [56].

### 2.3.2 Comportamento de Fluxo na Matriz Tipo Fenda

Embora a extrusora tenha desempenhado um papel importante neste trabalho, uma vez que foi a responsável pela fusão e condução do polímero até o cabeçote, as medidas de birrefringência foram conduzidas na matriz retangular, de forma que o conhecimento do comportamento de fluxo nesta seção torna-se de extrema importância, devido a grande deformação ao qual o polímero é submetido nesta região.

A matriz é uma importante seção da extrusora, visto que é nesta zona que o polímero assume a forma que levará ao produto final, sendo, portanto,

imprescindível para completar o processo. A pressão na entrada da matriz é aquela necessária para forçar o polímero fundido através do seu comprimento, sendo que algumas variáveis afetam seu valor como: geometria do canal, propriedades de fluxo do polímero, distribuição de temperatura no polímero fundido e taxa de fluxo através da matriz [52].

Tanto o projeto da matriz quanto a análise do fluxo nesta região são elementos complicadores no processamento de polímeros devido a sua natureza viscoelástica. Mesmo ao se considerar que o polímero fundido é puramente viscoso (desconsiderando efeitos elásticos com o inchamento do extrudado) a análise ainda é bastante complicada porque muitas matrizes têm canal de fluxo de forma complexa.

Os perfis de velocidade e temperatura na matriz de uma extrusora estão intimamente relacionados devido à alta viscosidade do polímero fundido que é inversamente proporcional ao aumento de temperatura (demonstrado pelas equações de Doolittle ou de Williams-Landel-Ferry). É importante assimilar esta relação para tornar possível o entendimento do processo através da matriz e as variáveis que influenciam neste processo.

Sabe-se que o perfil de velocidades para fluidos classificados como Newtonianos é parabólico, e para fluidos não-Newtonianos é não parabólico, tendo como principal característica uma região central plana e uma grande variação de velocidade próxima à parede. Por meio da análise do perfil de velocidade, é possível obter o perfil de taxa de cisalhamento, determinando os gradientes locais deste perfil. A taxa de cisalhamento é maior na região próxima à parede da matriz diminuindo a zero no centro do canal da matriz, e em função deste fato a dissipação viscosa também será maior na região próxima à parede da matriz. Em função do perfil de taxa de cisalhamento também haverá uma não uniformidade na dissipação do calor viscoso, sendo maior na região próxima a parede. Assim, a temperatura do polímero fundido irá aumentar de maneira não uniforme através do canal de fluxo. Então de acordo com o perfil de temperatura, inicialmente a temperatura máxima irá ocorrer perto da parede sendo transferido posteriormente para o centro [52].

À medida que o polímero flui através da matriz uma parcela do calor gerado se deve ao atrito e trocas térmicas com a parede. O aquecimento elevado ocorrerá perto das paredes da matriz, enquanto na região central da espessura o polímero mantém sua temperatura quase sempre inalterada [52] (Figura 2.11). O perfil de desenvolvimento de temperatura do polímero sob fluxo torna-se mais plano no centro do canal, à medida que a pseudoplasticidade do material aumenta. A maior variação de temperatura ocorre em uma região muito pequena, próximo à parede.

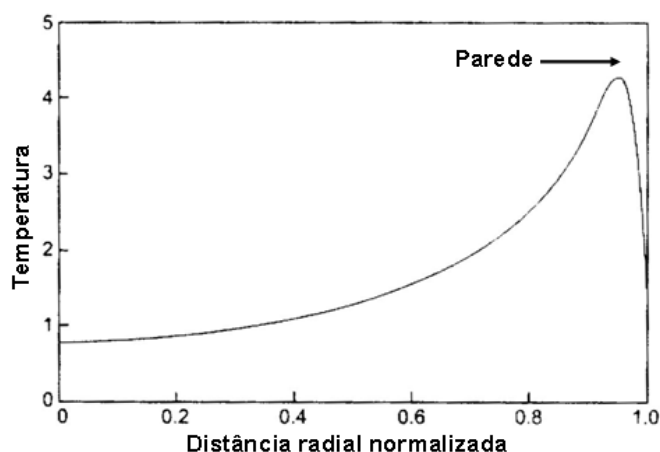


Figura 2.11 Desenvolvimento do perfil de temperatura na matriz plana [52].

Na extrusão são buscadas condições de uniformidade de temperatura, com finalidade de prevenir efeitos indesejáveis como degradação do polímero. Contudo, quando o material entra na matriz com uma temperatura distribuída uniformemente, haverá uma diminuição desta uniformidade devido ao gradiente de velocidade. Este fato é inerente ao fluxo no interior da matriz. Contudo, esta não uniformidade de temperatura pode ser reduzida com a diminuição da taxa de cisalhamento. Isso pode ser feito, por exemplo, reduzindo a taxa de fluxo ou abrindo o canal de fluxo na matriz. Uma outra possibilidade consiste na aplicação de um lubrificante para diminuir o problema de fluxo da matriz, mas como o lubrificante permanecerá na matriz polimérica após o processamento, poderá haver uma perda de propriedades mecânicas [52], devido a diminuição

das interações intermoleculares, cujas intensidades são importantes para a manutenção daquelas propriedades.

A matriz pode assumir qualquer formato que dependerá do aspecto físico do produto final. Contudo, algumas geometrias de matriz podem ser utilizadas para estudos de propriedades reológicas como, por exemplo, as matrizes retangulares. Neste tipo de geometria torna-se mais fácil o acoplamento de transdutores de pressão ao longo do seu comprimento, para realização de medidas de queda de pressão. Relacionando a queda de pressão com a geometria da matriz é possível calcular a tensão de cisalhamento ao qual o material é submetido. Além disso, propriedades reológicas como a primeira diferença de tensões normais, também podem ser medidas.

## **2.4 Medidas em Tempo Real**

As medidas em tempo real são assim denominadas, pois informações acerca das propriedades químicas, morfológicas e reológicas do material polimérico podem ser acessadas durante o processamento, ou seja, enquanto o fenômeno está ocorrendo. Para isso, vários tipos de sondas são instaladas em equipamentos, como injetores e extrusoras, a fim de se obter uma resposta acerca de uma propriedade de interesse do polímero quando de sua passagem pelo sistema de detecção. A partir do exposto, já se pode deduzir uma das principais vantagens de utilização de técnicas em tempo real, já que o atraso relacionado com a retirada da amostra e sua análise após a saída do equipamento é totalmente eliminado. Além disso, como as propriedades do polímero são acessadas durante seu processamento, qualquer anormalidade pode ser imediatamente contornada através de ajustes dos parâmetros operacionais, diminuindo consideravelmente a perda de material. Uma outra vantagem deste tipo de procedimento está relacionada com a história de processamento do polímero. Sabe-se que materiais poliméricos são dependentes de sua história térmica bem como do tipo de esforço mecânico ao qual foi submetido, de forma que ao se utilizar técnicas *off-line* (aquelas

realizadas após o processamento do material) não irão reproduzir fielmente aquilo que ocorreu durante sua extrusão, em termos de propriedades reológicas, por exemplo [57, 58].

São listadas a seguir três objetivos gerais para a utilização de técnicas de medidas em tempo real [57]:

→ Obter dados para melhor entendimento científico de uma determinada característica do material, isto é, realizar estudos da influência da estrutura molecular nas propriedades reológicas de um polímero sob fluxo;

→ A partir das informações obtidas realizar a modelagem de fluxos dos processos reais, desenvolvendo modelos reológicos e equações constitutivas para uso na modelagem computacional de fluxos de vazão, ocupação de cavidades (no caso de processos de injeção) e validação da modelagem de processos;

→ Realizar o monitoramento do processo para avaliações do controle da produção, em relação a uma propriedade desejável do material ou medida de uma variável do processo.

Dentro das técnicas de medidas em tempo real pode-se fazer a distinção de dois tipos: *on-line* e *in-line* (Figura 2.12). As técnicas de medida *on-line* necessitam que o polímero seja desviado do seu fluxo principal para um canal ligado ao barril da extrusora e a medida escolhida sendo realizada em um equipamento localizado neste canal. Já nas técnicas de medida *in-line* a medida é realizada diretamente no fluxo principal [57, 58]. Assim, como técnicas de medidas utilizadas durante o processamento de polímeros destacam-se: as espectroscópicas (IR, UV, Raman) [57, 59, 60], ultra-sônicas [57, 61], reológicas [62] entre outras.

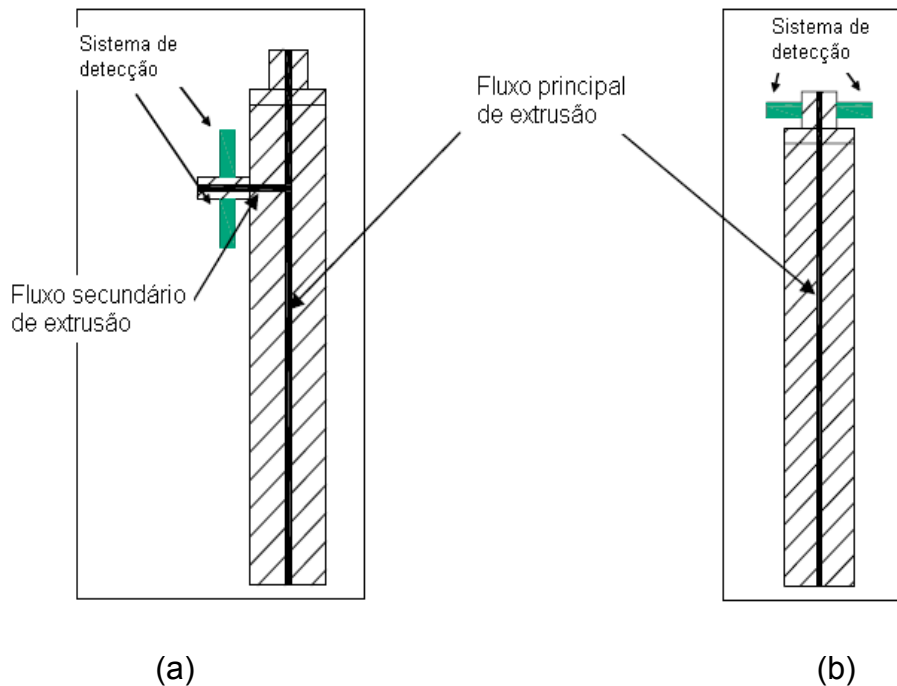


Figura 2.12 Sistemas de detecção em tempo real: a) *on-line* e b) *in-line*.

## 2.5 Células Foto-resistivas

Entende-se por fotocondutividade o fenômeno a partir do qual a condutividade de um material varia quando a quantidade de fótons que incide sobre ele é alterada, sendo este o princípio básico de funcionamento do fotodetector mais simples, denominado célula foto-resistiva (ou foto-resistor). Este dispositivo é comumente conhecido como LDR (*Light Dependent Resistor*). O LDR é formado por uma placa pequena de um material semiconductor intrínseco, ou com uma dopagem muito pequena, apresentando em suas extremidades dois eletrodos externos para aplicação de uma diferença de potencial elétrico externa (Figura 2.13). No caso, apresentado na Figura 2.13 o dispositivo é formado por uma pastilha de material isolante, com diâmetro variável, sobre a qual é depositada uma camada do semiconductor que apresenta a propriedade de foto-sensibilidade e sobre esta camada uma película metálica para formar os eletrodos [63].



Quando o LDR está em um ambiente escuro a resistência é elevada, pois o número de portadores de carga é pequeno. Ao contrário, em ambientes com luz a quantidade de portadores aumenta consideravelmente, de forma que a resistência diminui para um valor baixo em relação ao inicial, levando a um aumento da corrente entre os eletrodos.

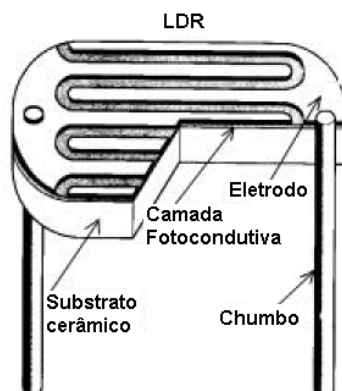


Figura 2.13 Esquema de uma célula foto-resistiva [64]

O sulfeto de cádmio (CdS) e o seleneto de cádmio (CdSe) são os materiais mais comuns na manufatura de células foto-resistivas. No caso do CdS o comprimento de onda de absorção, que leva a um aumento da condutividade, encontra-se na faixa de 515 nm, estando portanto dentro da região do visível do espectro eletromagnético (Figura 2.14).

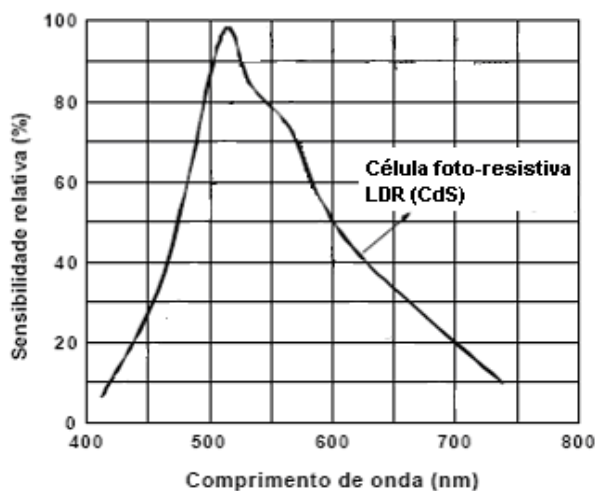


Figura 2.14 Resposta espectral de uma célula foto-resistiva. [64]

Na Figura 2.15 tem-se um esquema básico do circuito de um LDR. Assim, com uma variação da intensidade de luz incidente sobre o LDR, tem-se mudanças na resistência elétrica, levando a variações da tensão de saída.

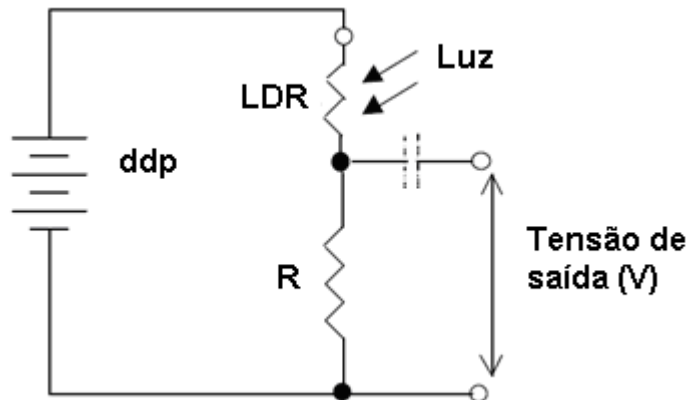


Figura 2.15 Esquema de um circuito de LDR [63]

## 2.6 Objetivo do Trabalho Proposto

O grupo de pesquisa em que este trabalho foi desenvolvido tem por excelência a construção e aplicação de dispositivos ópticos para medidas de determinação de tempos de residência *in line* durante a extrusão de polímeros, sendo que dois equipamentos se destacam: o primeiro para medida de turbidez (Turbidímetro) cuja aplicação já está consolidada como, por exemplo, o monitoramento de parâmetros que estão relacionados com a morfologia de blendas PP/ Nylon 6 [65-68] ou de nanocompósitos PP/ MMT [69]; e o segundo envolvendo medidas de espalhamento de laser de baixo ângulo também aplicado a blendas [70]. Assim o desenvolvimento do sistema de detecção proposto torna-se mais uma alternativa para realização de medidas em tempo real, neste caso, relacionado com propriedades de orientação das cadeias durante seu fluxo (processamento) e seu efeito em relação à anisotropia óptica do material. Além disso, poucos pesquisadores se dedicam a estudos envolvendo birrefringência de fluxo durante a extrusão, através da transmissão de luz ao longo da direção do gradiente de velocidade.

Assim os objetivos deste trabalho foram desenvolver um equipamento óptico de detecção em tempo real da birrefringência de fluxo de polímeros durante o seu processamento, e as metodologias necessárias para realização de tais medidas. Vale destacar que, não foi encontrado na literatura trabalhos utilizando medidas de birrefringência de fluxo durante a extrusão de polímeros, como aqui é proposto. Foram criados periféricos e programas que possibilitaram a realização das medidas, bem como um método de aferição do dispositivo óptico, a fim de validar as medidas realizadas durante a extrusão. Como polímero de fluxo foi utilizado o PS que apresenta elevada birrefringência de fluxo e que por esta razão é um dos polímeros mais aplicados neste tipo de estudo.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Polímero de Fluxo

Neste estudo foram utilizados 3 tipos comerciais de poliestireno (PS) para extrusão fornecidos pela Petrobras – Innova (Brasil) sob o código GPPS N1841 e GPPS N2560 e pela BASF S. A. (Brasil) sob o código M168. Os valores de índice de fluidez do fundido (MFI) destes polímeros são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Índice de fluidez dos polímeros utilizados.

Polímero	MFI* (g/ 10 min)
PS Innova N1841	11,0
PS Innova N2560	4,0
PS BASF M168	2,0

\*Informações fornecidos pelos fabricantes (ASTM 1238-95; 5kg; 200°C)

Na Tabela 3.2 tem-se os valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e polidispersividade dos polímeros utilizados. Estes valores foram obtidos em um Cromatógrafo HP-SEC da Shimadzu, equipado com um detector espectrofotométrico UV-visível. Como enchimento da coluna utilizou-se gel de poli(estireno/ divinilbenzeno) e o eluente foi o THF bombeado a 1mL/ min.

Tabela 3.2 Massas molares médias e polidispersividade dos polímeros utilizados.

Polímero	$M_n$ . $[10^3]$ (g/ mol)	$M_w$ . $[10^3]$ (g/ mol)	$M_w/ M_n$
N1841	98	198	2,02
N2560	122	247	2,03

M168	146	304	2,08
------	-----	-----	------

A escolha do PS como material de estudo se deu pela sua relativa facilidade de processamento e manuseio, mas principalmente por seus valores elevados de birrefringência induzida por fluxo, quando comparados com outras poliolefinas [5, 11].

### 3.1.2 Polímero de Referência para Aferição do OPD

Embora vários sistemas poliméricos tais como látex, polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), policarbonato (PC) e o próprio PS, na forma de filmes, pastilhas ou placas tenham sido testados para serem utilizados como polímero de referência tendo como propriedade de interesse a diferença de caminho óptico (OPD), o escolhido foi o policarbonato. Assim, uma placa comercial extrudada de PC (Lexan – GE) de espessura de 1 mm foi adquirida e mapeada utilizando um conjunto de polarizadores cruzados, com a finalidade de se encontrar um local que apresentasse um padrão de cores de interferência até metade da segunda ordem na Carta de Cores de Michel-Lèvy. Estas placas apresentam tensões residuais elevadas oriundas do processo de fabricação, e conseqüentemente padrões de cores sob polarizadores cruzados que sugeriam valores altos de birrefringência. Esta característica do material foi explorada, conforme será descrito posteriormente (item 4.3).

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Caracterização Reológica dos Polímeros sob Fluxo

As propriedades reológicas (viscosidade cisalhante) sob fluxo dos poliestirenos foram obtidas em um Reômetro Capilar Instron (modelo 4467), em que foi acoplado um capilar com diâmetro 0,76 mm e 26,2 mm de comprimento ( $L/D = 34$ ). A faixa de taxa de cisalhamento obtida foi muito ampla indo de 30 a

15000 s<sup>-1</sup>. As temperaturas utilizadas para cada polímero constam na Tabela 3.3, sendo semelhantes àquelas de extrusão dos materiais.

Tabela 3.3 Temperatura utilizada no Reômetro Capilar para cada polímero

Polímero	Temperatura (°C)
N1841	230, 250 e 270
N2560	250 e 270
M168	270

Após uma quantidade aproximada de 15 g de polímero ser pressionado no barril, esperou-se um tempo de 3 minutos para equalização da temperatura e só a partir deste momento o ensaio foi realizado. A correção de Rabinowitsch foi aplicada às taxas de cisalhamento impostas de forma que as curvas de viscosidade corrigida ( $\eta_{\text{corri}}$ ) em função da taxa de cisalhamento corrigida foram obtidas.

### 3.2.2 Extrusão do Polímero em Fluxo Estacionário (*Steady State*)

O polímero foi processado em uma extrusora dupla-rosca modular interpenetrante corrotativa Werner-Pfleiderer ZSK 30 com um dosador gravimétrico K-Tron para controle da taxa de alimentação. Como não existe exigência de mistura o perfil de rosca utilizado foi um bem simples denominado CON (Figura 3.1) [65], constando de uma região de malaxagem (2 elementos KB 45/5/42) e barreira do fundido (LH 20/10) a 28,5 cm do início do perfil da rosca e todo o restante formado por elementos de condução com diferentes tamanhos de passo (42/ 42, 42/ 21, 28/ 28 e 20/ 20), ângulos e espessura dos filetes conforme a região da extrusora. As temperaturas ao longo de todo o barril e as taxas de alimentação para processamento de cada polímero são apresentadas na Tabela 3.4. Para todas as experiências realizadas com fluxo de polímero a rotação foi mantida em 90 rpm. As pressões desenvolvidas pelo fluxo dos polímeros no estado fundido, para as diferentes taxas de alimentação

utilizadas, foram acompanhadas por meio de um transdutor de pressão instalado no cabeçote cônico da extrusora (Figura 3.1). As experiências envolvendo o fluxo polimérico para medidas de birrefringência foram realizadas na condição de fluxo estacionário (*steady state*).

Após estabelecer a condição de taxa de alimentação a ser monitorada e o tempo de residência as informações referentes aos parâmetros operacionais: pressão no cabeçote, rotação de rosca, torque e birrefringência foram acompanhadas e armazenadas no computador.

Tabela 3.4 Taxas de alimentação e temperaturas utilizadas no processamento dos polímeros.

Polímero	Taxa de alimentação (kg/ h)	Temperatura do barril (°C)
Innova N1841	1,0; 1,5 e 2,0	230
	1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 e 5,0	250
	2,0; 3,0; 4,0 e 5,0	270
Innova N2560	1,5; 2,0 e 2,5	250
	2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0	270
BASF M168	1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0	270

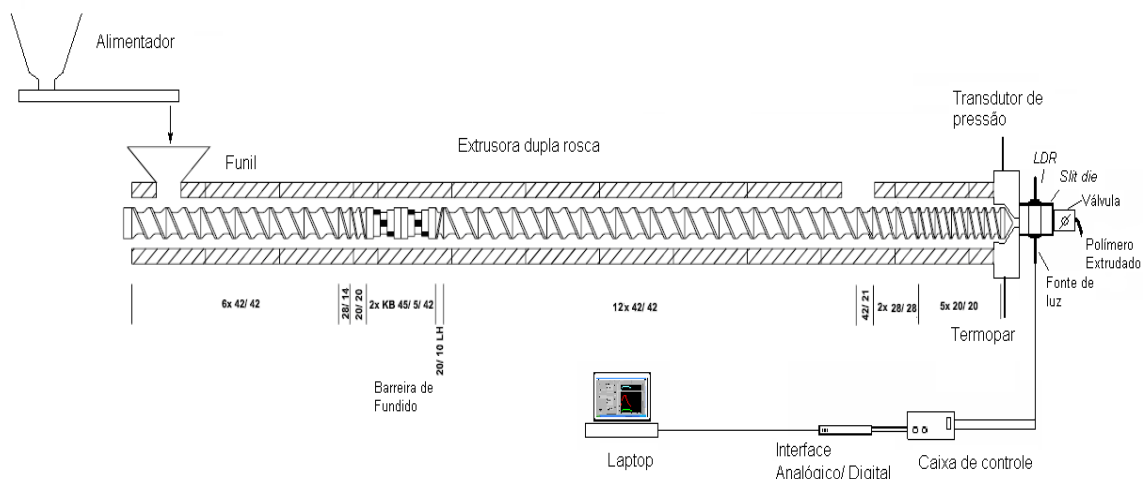


Figura 3.1 Perfil da rosca e esquema mostrando o cabeçote, sistema de detecção e válvula acopladas a extrusora.



Vale destacar que, em todas as experiências envolvendo o bombeamento do polímero pela extrusora foi utilizada uma válvula acoplada à matriz tipo fenda e ao cabeçote de extrusão (Figura 3.2). Este acessório desempenhou uma tarefa importante no sentido de permitir o controle do fluxo do polímero e variação da pressão de saída do material fundido. Com isso, foi possível a realização de experiências com a pressurização do sistema na ausência de fluxo, viabilizando a quantificação da birrefringência de deformação das janelas de vidro.

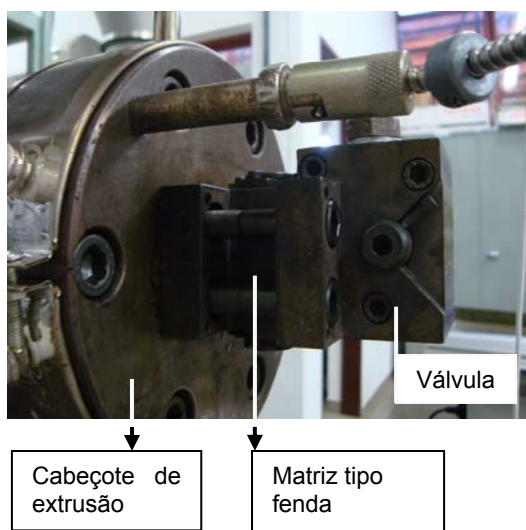


Figura 3.2 Válvula parafusada ao cabeçote de extrusão.

### 3.2.3 Descrição do Dispositivo Óptico para Medida de Birrefringência

O dispositivo óptico de medida de birrefringência desenvolvido durante este projeto surgiu a partir da evolução e conhecimentos adquiridos no desenvolvimento de outros dispositivos ópticos para medidas ópticas *in-line* durante a extrusão de polímeros [65-68]. Os tópicos seguintes são dedicados ao detalhamento deste equipamento, contudo em linhas gerais ele é formado pelo detector e periféricos que completam todo o sistema, sendo: matriz tipo fenda, fonte de radiação eletromagnética na região do visível, célula foto-resistiva (*Light Dependent Resistor – LDR*), sistema condicionador de sinal,

placa de aquisição/ conversão de sinal e computador portátil e *software* para aquisição, visualização e armazenamento de dados (Figura 3.3).

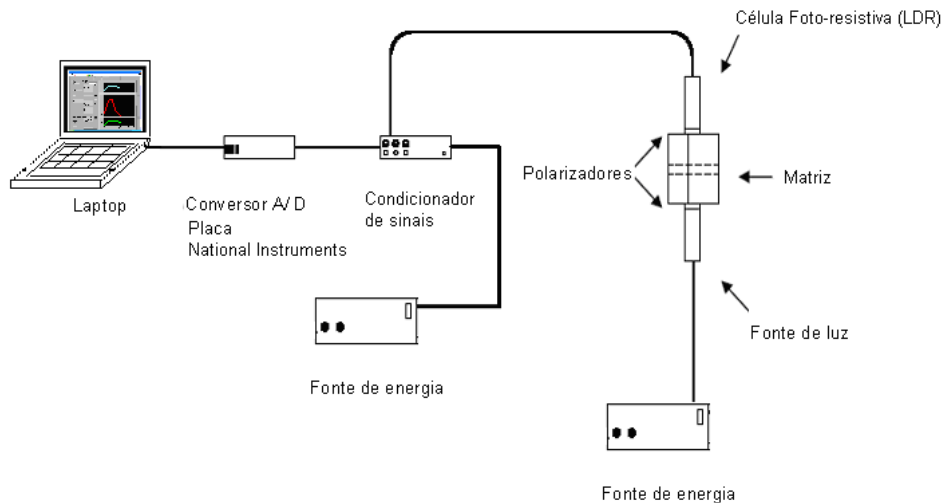


Figura 3.3 Sistema óptico de detecção de birrefringência e periféricos.

### 3.2.3.1 Matriz de Extrusão

A matriz utilizada foi do tipo fenda bipartida unida por parafusos, com as seguintes dimensões: 41X15X1,5 mm, cuja relação  $L/D$  é maior do que 10. Cada parte da matriz contém um furo passante, com diâmetro aproximado de 20 mm, para o encaixe perfeito das janelas cilíndricas de vidro boro-silicato que permitem a transmissão da radiação luminosa da fonte, passando pelo filtro verde, polarizador, amostra, analisador até a célula foto-resistiva. Para assegurar completa vedação, evitando vazamentos do polímero fundido, as janelas foram fixadas na matriz com um sistema duplo de fechamento e vedação incluindo-se o uso de cola de silicone para altas temperaturas de trabalho (*Loctite Copper*). Na Figura 3.4 a), b) e c) tem-se um detalhamento da matriz retangular utilizada incluindo dimensões, sistema de fechamento e vedação e uma foto mostrando o sistema montado.

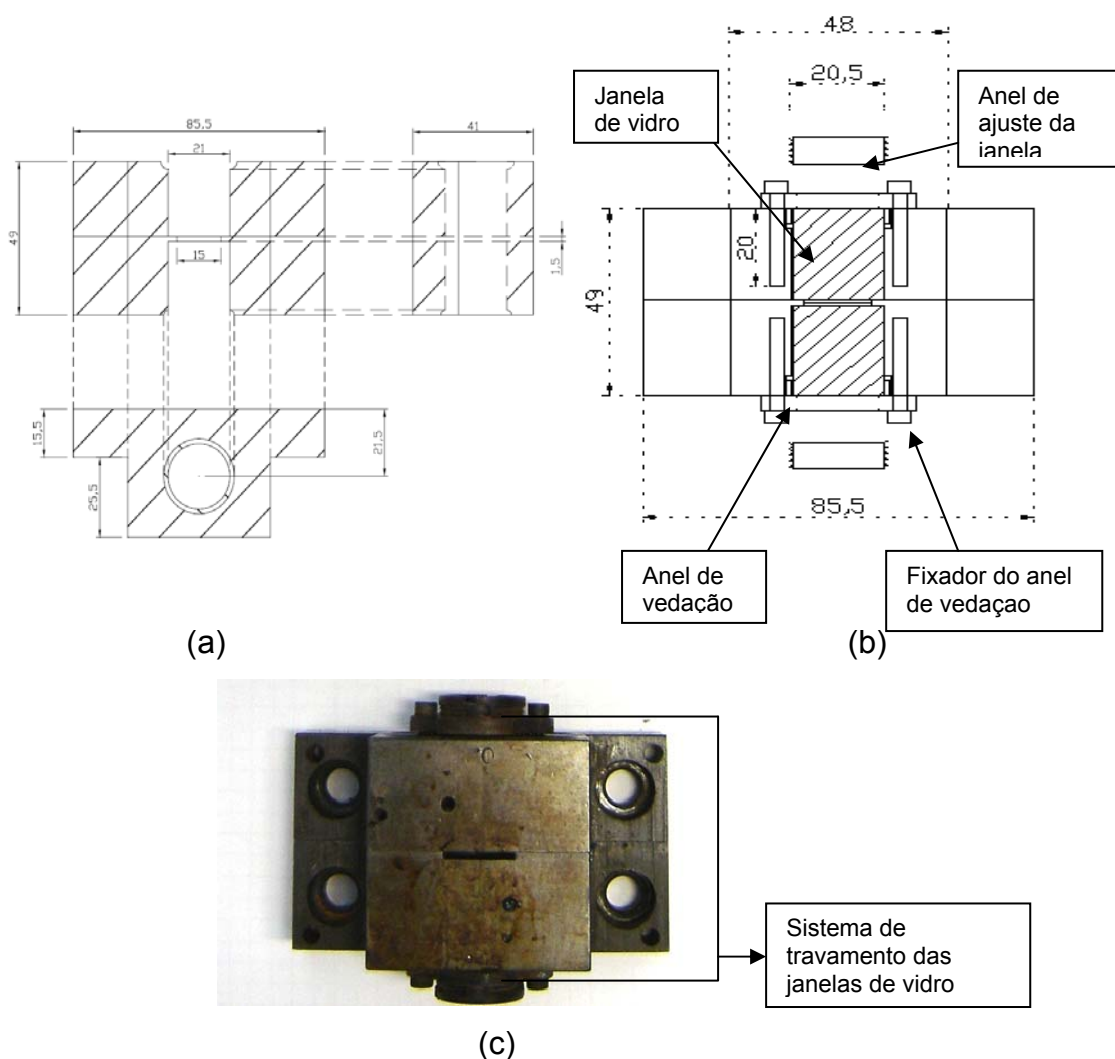


Figura 3.4 (a) Detalhes da matriz tipo fenda (dimensões em mm), (b) desenho esquemático mostrando o sistema de vedação e aperto das janelas e (c) foto da matriz montada com o sistema de fechamento das janelas de vidro [70].

### 3.2.3.2 Fonte de Radiação Eletromagnética na Região do Visível e Célula Foto-resistiva

Como fonte de radiação eletromagnética na região do visível utilizou-se uma lâmpada dicróica com potência máxima de 20 W, e que operou com tensão de 5,0 V (embora outros valores tenham sido testados como

apresentados no Apêndice A). Esta lâmpada foi instalada em um soquete e fixada no suporte de latão inferior do sistema de detecção.

Um aspecto importante em relação à lâmpada utilizada foi a obtenção do seu espectro de emissão na região de 350 a 700 nm, para as condições sem e com o uso do filtro verde. Estes espectros foram obtidos por meio de um espectrômetro instalado no laboratório de física experimental do Departamento de Física da UFSCar. Nota-se a partir da Figura 3.5 que a lâmpada apresenta uma forte emissão na região de 350 a 480 nm, diminuindo de forma abrupta a partir deste valor. Contudo, em relação à realização de medidas de birrefringência faz-se necessária a utilização de uma fonte de radiação monocromática. Esta é a justificativa para o uso do filtro verde cujo espectro normalizado também se encontra na Figura 3.5. Nota-se que o filtro absorve mais significativamente radiação com comprimentos de onda que correspondem ao violeta e o azul e apresenta uma transmitância máxima na região do verde. Contudo não há a geração de apenas uma linha espectral como esperado, mas uma banda que se estende desde aproximadamente 400 a 600 nm. Apesar deste fato, nota-se um platô de máxima passagem em um curto intervalo de comprimento de onda que vai desde 530 a 550 nm (Figura 3.6), que corresponde à região próxima daquela em que as medidas de OPD, das placas de referência de PC, foram realizadas. Assim, para realização dos cálculos da medida de birrefringência de fluxo foi considerado um valor de comprimento de onda de 546 nm da radiação filtrada, que é o mesmo daquele oriundo da tabela de conversão do ângulo de inclinação do cristal birrefringente, no compensador de Berek para medidas de OPD. O valor escolhido não corresponde ao valor real máximo da radiação filtrada, uma vez que existe uma banda de emissão, mas com a finalidade de estabelecer uma correlação direta com os dados obtidos via MOLP, o valor de 546 nm foi escolhido.

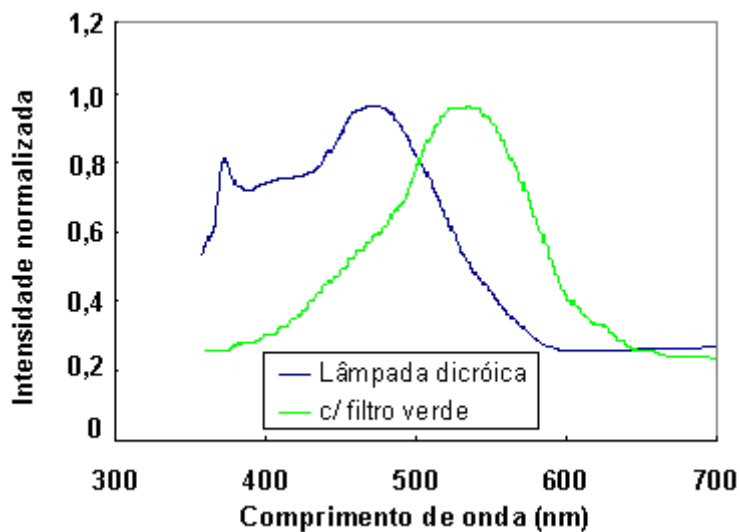


Figura 3.5 Espectros de emissão normalizados da lâmpada dicróica com e sem o filtro verde.

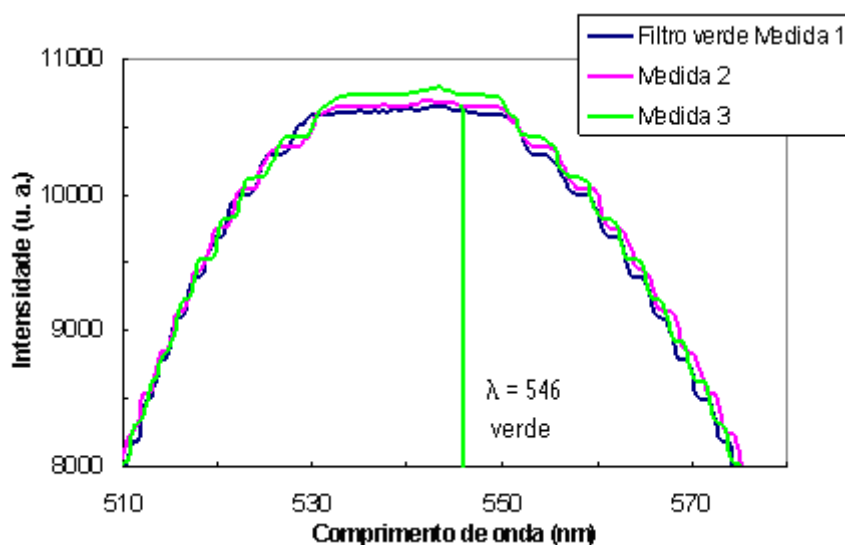


Figura 3.6 Região ampliada do espectro de emissão da lâmpada dicróica após passagem da radiação pelo filtro verde.

Já a célula foto-resistiva com aproximadamente 11 mm de diâmetro, foi fabricada pela Hamamatsu Corporation sendo composta por um substrato de silício com uma camada fotocondutiva de CdS (sulfeto de cádmio), que possui sensibilidade a mudanças de intensidade luminosa.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 3.7 a célula foto-resistiva responde linearmente através de variações de resistência ou condutividade em função da intensidade de luz incidente. Estas informações foram retiradas do catálogo do fabricante para uma célula foto-resistiva similar [64]. Um outro dado importante é que a faixa espectral de atuação da célula foto-resistiva, apresenta uma banda de sensibilidade em aproximadamente 510 nm (Figura 2.14), região que está muito próxima daquela de máxima passagem de luz através filtro verde (Figura 3.6).

As células foto-resistivas operam segundo a variação da intensidade de luz que atinge sua superfície, de forma que um aumento da luminosidade causa uma variação linear da resistência deste dispositivo (Figura 3.7). Contudo, neste trabalho foi desenvolvido um circuito para que a célula foto-resistiva estivesse operando de forma que, um aumento na intensidade de luz que chegava até ela, gerasse um aumento da tensão de saída.

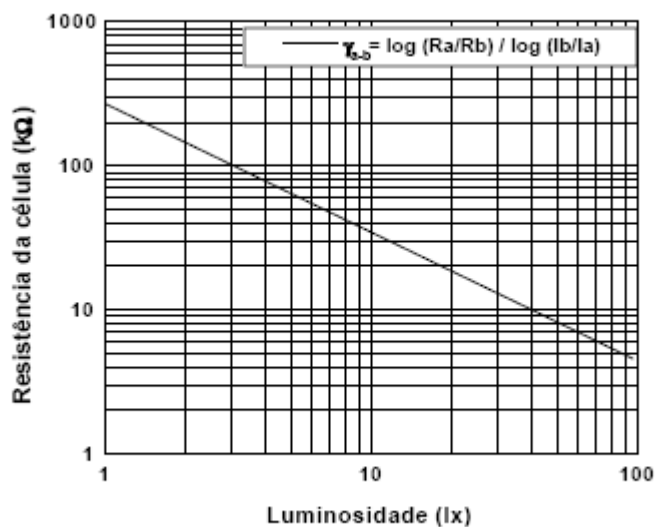


Figura 3.7 Variação da resistência elétrica de uma LDR com o aumento de luminosidade [64].

Durante as experiências preliminares foi utilizada a caixa condicionadora de sinais desenvolvida como periférico para o Turbidímetro [65, 66]. Com este condicionador partia-se de uma linha de base próxima de zero tendo como referência o polímero (transparente) sob fluxo sem nenhuma carga ou segunda

fase. Nesta condição era máxima a intensidade de luz que atingia a célula foto-resistiva, maior a resistência e menor a voltagem de resposta. Quando a segunda fase era adicionada ao fluxo, a luminosidade que atingia a célula foto-resistiva diminuía devido a efeitos de espalhamento e absorção. Como consequência menor era a resistência da LDR e o sinal de voltagem aumentava. Estas medidas foram realizadas para determinação *in-line* da distribuição dos tempos de residência do material na extrusora. Assim, à medida que o polímero era bombeado pela extrusora e passava pelo detector a curva de distribuição de tempos de residência (DTR) era gerada. Desta forma, foi inferido que quanto maior a turbidez maior o sinal de resposta (em voltagem) do sistema de detecção. Em outras palavras, quanto maior a concentração da segunda fase, maior era o espalhamento e conseqüentemente menor a quantidade de luz que chegava a LDR, gerando um maior sinal pelo detector (Figura 3.8) [65]. Vale destacar que na Figura 3.8 o termo que aparece no eixo das ordenadas é equivalente a absorbância.

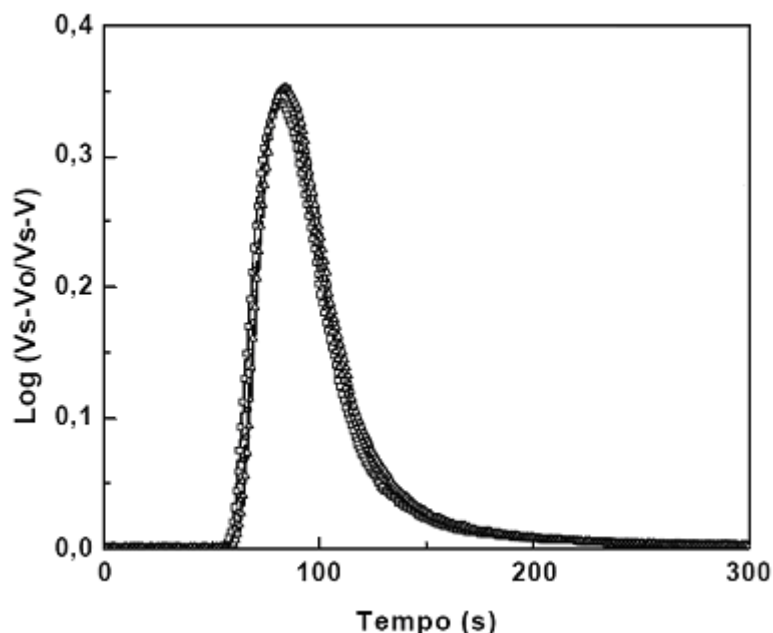


Figura 3.8 Curva de distribuição de tempo de residência [65].

Por meio de testes preliminares foi verificado que nas condições de extrusão estabelecidas, a birrefringência do polímero sob fluxo estava na

metade da primeira ordem, da escala de espessura em função da birrefringência da carta de cores de Michle-Lèvy. Desta forma as cores de interferência geradas estavam entre o preto e o branco, intervalo de cores que se encontra entre 0 e 273 nm em termos de OPD. Assim, ao se utilizar a célula foto-resistiva de forma idêntica àquela aplicada para o Turbidímetro, a seguinte situação iria surgir: com o aumento da birrefringência de fluxo mais luz seria transmitida pelo material e assim o sinal de voltagem de saída da LDR iria diminuir. Concluiu-se que, para efeitos de visualização e compreensão a medida que a birrefringência do meio aumentasse o sinal da célula foto-resistiva deveria aumentar. Assim, optou-se por trabalhar com a célula foto-resistiva operando de forma inversa àquela citada em trabalhos envolvendo o Turbidímetro.

Outros detalhes envolvendo a instalação da fonte de luz e a célula foto-resistiva na matriz tipo fenda são apresentados na Figura 3.9. A célula foto-resistiva foi colocada em um bastão oco de latão e este fixado no suporte superior (Figura 3.9). Nesta figura também são mostrados outros componentes que fazem parte do sistema de detecção, destacando-se: (1) camisa com sistema de resfriamento constituído de (2) espiras internas para circulação de água e que servem como suporte para a (3) fonte de radiação eletromagnética (lâmpada dicróica operando com tensão de 5,0 V) e da (4) célula foto-resistiva (usado para detectar o sinal luminoso); (5) a matriz bipartida tendo uma fenda retangular com dimensões de 41x15x1,5 mm pelo qual o polímero fundido flui; (6) isolamento térmico tipo Celeron®; (7) janelas transparentes de vidro borossilicato; (8) filtro verde e (9) dois polarizadores (denominados polarizador e analisador). Vale destacar que este sistema foi montado em bancada para realização de medidas para calibração e fixado no cabeçote cônico da extrusora para realização das medidas em fluxo (Figura 3.9 b).



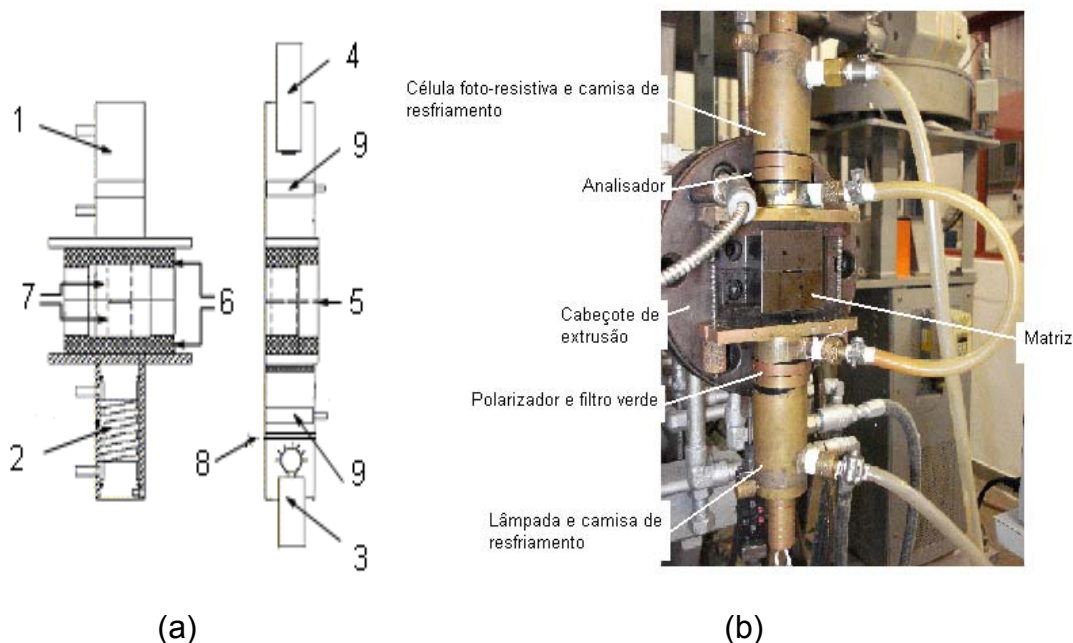


Figura 3.9 (a) Esquema mostrando o sistema de detecção óptico; (b) Sistema acoplado a matriz de extrusão.

### 3.2.3.3 Fontes de Alimentação

O condicionador de sinais foi alimentado a partir da rede normal de tensão (220 V) passando por um transformador 220V – 12V instalado dentro de sua caixa. Já a lâmpada dicróica foi alimentada por meio de uma fonte Minipa Modelo MPL 1303, capaz de fornecer e estabilizar uma tensão de saída de 0 – 30V.

### 3.2.3.4 Condicionador de Sinais

Por meio deste sistema tem-se a transformação do valor da resistência obtido a partir da célula foto-resistiva em uma diferença de potencial, sendo utilizado para esta finalidade uma ponte de Wheatstone. Assim, as resistências que fazem parte da ponte de Wheatstone são oriundas da célula foto-resistiva, de um potenciômetro multivoltas, de um resistor variável (tipo *trimpot*) e de uma resistência fixa. Nesta construção a LDR e o potenciômetro operam em

paralelo. Desta forma, o potenciômetro permite o ajuste da linha de base no programa de aquisição de dados, para valores convenientes. O resistor variável, por sua vez permite o ajuste do intervalo de leitura efetiva da medida, para valores maiores ou menores de tensão. Com este ajuste torna-se possível variar a sensibilidade do sistema de detecção.

### 3.2.3.5 Placa de Aquisição de Dados

Neste estudo utilizou-se uma placa de aquisição e saída de sinais da *National Instruments* modelo 6812 com 28 canais de entrada e 2 canais de saída, que transformava os sinais analógicos em sinais digitais. Contudo somente 4 canais de entrada foram utilizados para medidas de birrefringência, pressão, torque e rotação da rosca. Em determinadas condições de operação da extrusora o canal de saída também foi utilizado para permitir o controle de rotação da rosca por meio do computador portátil.

### 3.2.3.6 Sistema de Aquisição e Apresentação de Dados

Durante este projeto vários programas de aquisição e apresentação de dados em tempo real foram desenvolvidos e aperfeiçoados tendo como objetivo representações mais completas, confiáveis e precisas das informações de interesse e para monitoramento do processo de extrusão.

Foram criados cinco programas tendo aplicações específicas no processamento dos dados, e que serviram para acompanhamento e armazenamento das informações operacionais do processamento do polímero simultaneamente às medidas de birrefringência em tempo real. Para isso, utilizou-se o ambiente gráfico para programação *LabView 8.6* da *National Instruments*. Assim, foram conectados cabos saindo do painel de controle da extrusora e da caixa de indicação de pressão para a placa de aquisição de dados da *NI* modelo 6218. Nesta condição todos os sinais eletrônicos (milivoltagens) passaram a ser monitorados pelo computador. Para facilitar a

leitura eles devem ser transformados em valores nominais de rotação de rosca, torque, pressão e birrefringência. Para isso foram obtidas curvas de calibração para a rotação, o torque e a pressão conforme procedimento descrito a seguir: foram escolhidas condições de rotação, torque e pressão dentro daqueles utilizadas para o processamento do polímero. Os respectivos valores de voltagem que chegavam a placa (visualizados pelo mostrador do programa *LabView* e de um multímetro instalado na placa), para cada situação foram comparados com aqueles valores mostrados no painel de controle da extrusora e do indicador de pressão. As equações das curvas obtidas por este procedimento (Figuras 3.10 a 3.12) foram inseridas nos programas desenvolvidos para que os parâmetros operacionais fossem acompanhados diretamente pelo computador, e mais, algumas destas equações, principalmente aquela envolvendo a pressão no cabeçote, foram de extrema importância para o acompanhamento em tempo real da birrefringência do polímero durante seu fluxo.

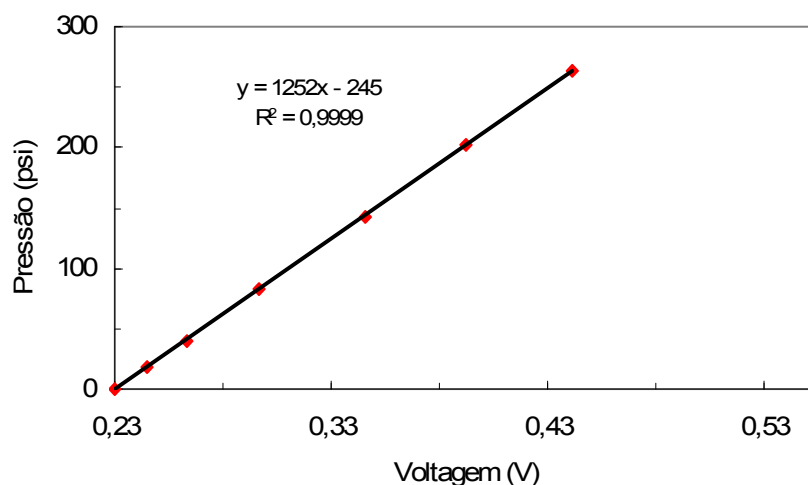


Figura 3.10 Curva de calibração da pressão no cabeçote em função da voltagem produzida pelo indicador de pressão.

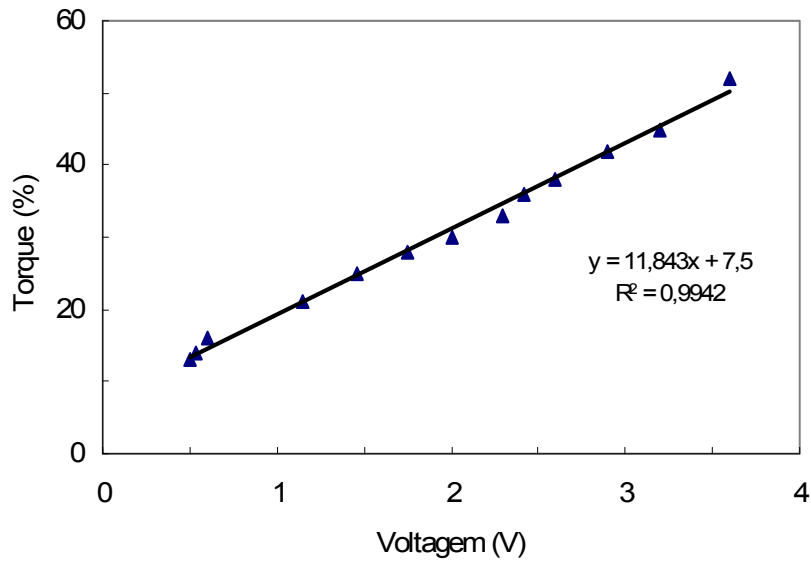


Figura 3.11 Curva de calibração do torque da rosca em função da voltagem produzida pelo painel de controle da extrusora.

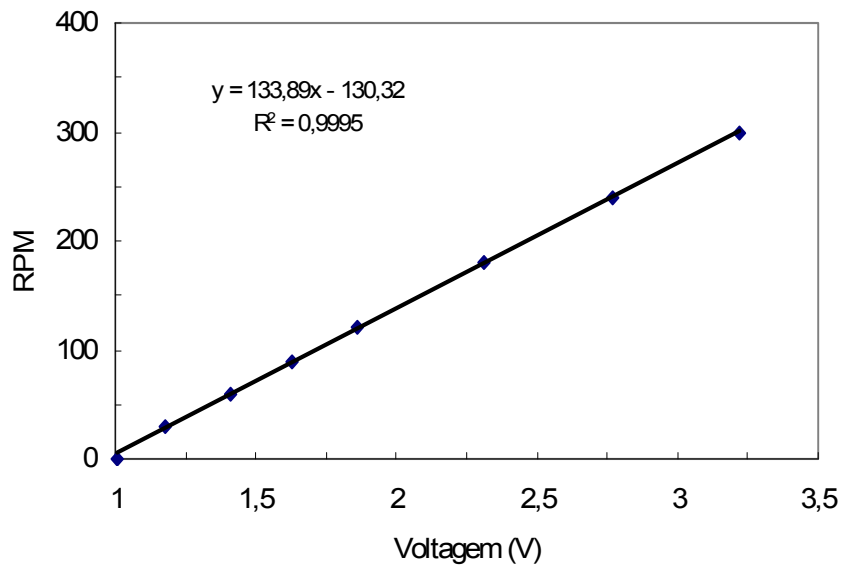


Figura 3.12 Curva de calibração da rotação da rosca em função da voltagem produzida pelo painel de controle da extrusora.

A seguir serão mostrados detalhes de cada um dos programas utilizados. Os programas desenvolvidos foram denominados Rheoptic, e de acordo com sua aplicação foram atribuídos números para diferenciá-los, sendo

que o termo v04 refere-se à versão utilizada. A seguir são mostrados detalhes de cada um deles:

i) Rheoptic 01v04 – Este programa foi utilizado para verificar a estabilidade do sistema de detecção. Na Figura 3.13 tem-se a tela de apresentação das informações do programa Rheoptic 01v04 (os diagramas de blocos mostrando os ícones de comando para funcionamento deste e dos outros programas constam no Apêndice B).

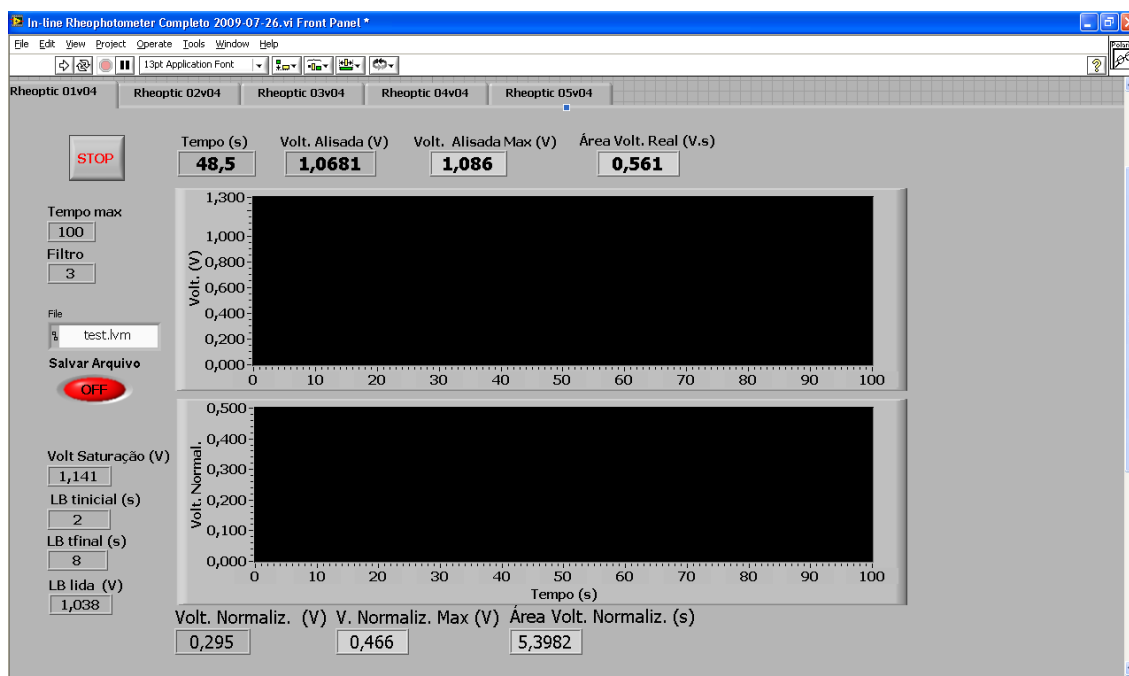


Figura 3.13 Tela de visualização das informações obtidas e comandos do programa Rheoptic 01v04.

ii) Rheoptic 02v04 – Já este programa foi desenvolvido para se obter valores médios de voltagem para as condições de voltagem para polarizadores cruzados ( $V_C$ ) e para polarizadores em paralelo ( $V_P$ ). Para cada situação de polarização o programa realizou 3 medidas (que poderia variar conforme a necessidade) e ao final do tempo estabelecido para cada medida, o valor médio era automaticamente mostrado na tela (Figura 3.14). Os valores de  $V_C$  e  $V_P$  foram anotados e inseridos nos programas que necessitavam ser alimentados com estas informações.

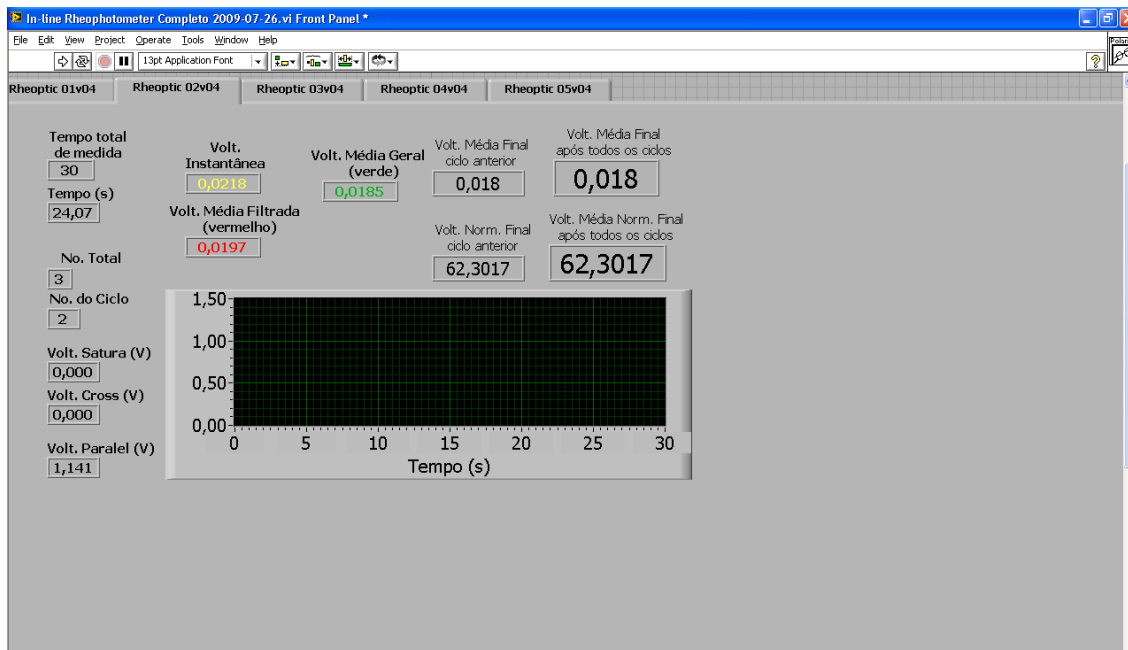


Figura 3.14 Tela de visualização do programa Rheoptic 02v04.

iii) Rheoptic 03v04 – Este foi o programa utilizado para realizar as medidas de birrefringência de fluxo, bem como aquelas relacionadas com os parâmetros operacionais e, por esta razão, apresentava uma configuração em tela mais complexa do que para os programas anteriores. Além disso, com o uso deste programa foi possível controlar a rotação da rosca a partir de comandos realizados pelo computador.

Na Figura 3.15 tem-se a tela de visualização do programa, em que se destacam os locais das curvas de intensidade do sinal de birrefringência total ( $I_{bt}$ ), intensidade do sinal de birrefringência das janelas de vidro sob pressão ( $I_{bjp}$ ), Birrefringência do fluxo, diferenças de caminho óptico (OPDs) e pressão, torque e rotação da rosca (Tor. e RPM), todas em função do tempo. Também é possível visualizar o controle de rotação e a curva de variação de rotação com o tempo. Existem duas colunas de informações que estão relacionadas com os “Dados de entrada”, informações que devem ser inseridas no programa para tornar possível sua operação como, por exemplo, os valores de  $V_C$  e  $V_P$ , obtidos por meio do programa Rheoptic 02v04, comprimento de onda da radiação, rotação da rosca, voltagem da lâmpada, entre outros; e os “Dados de saída”, em que os valores de intensidade dos sinais de birrefringência de fluxo,

diferença de caminho óptico (OPD) do fluxo e das janelas, pressão, torque e rotação da rosca são visualizados em função do tempo. Informações complementares e comandos para interromper a leitura dos sinais (STOP) e salvar os dados, incluindo o nome do arquivo, também são apresentados na tela.

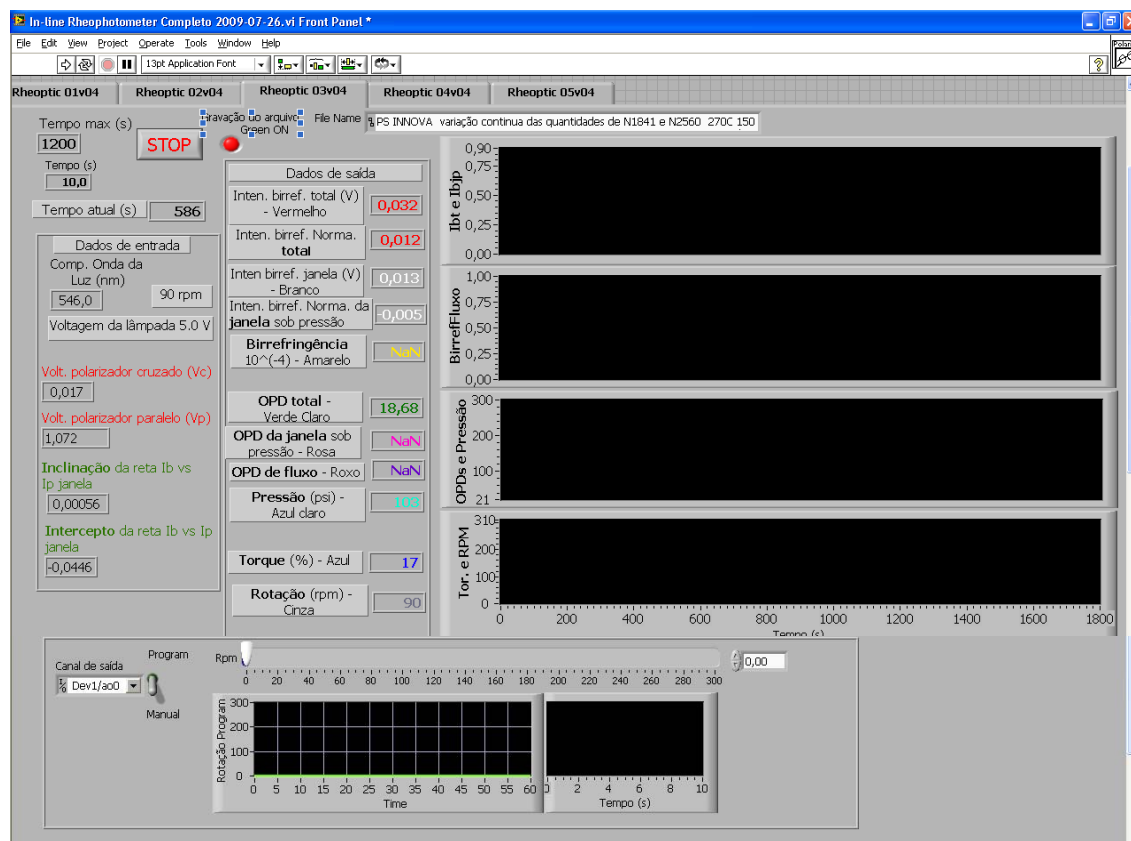


Figura 3.15 Tela de visualização dos comandos do Programa Rheoptic 03v04.

Este foi o programa mais importante para a realização das medidas em tempo real e na Figura 3.16 tem-se a caixa de conversão, em que os valores de voltagem de entrada dos parâmetros operacionais são convertidos em valores de pressão, torque e rotação de acordo com as equações de calibração que foram obtidas (equações mostradas nas Figuras 3.10 a 3.12). Na caixa de conversão também se encontram outras equações importantes como aquelas que envolvem a conversão do sinal de voltagem da célula foto-resistiva em valores de OPD das janelas, OPD total (devido ao fluxo polimérico e das

janelas sob pressão) bem como a equação para a birrefringência do polímero sob fluxo. Equações precedidas de “//” não são calculadas e foram utilizadas para verificação dos resultados durante o desenvolvimento do programa.

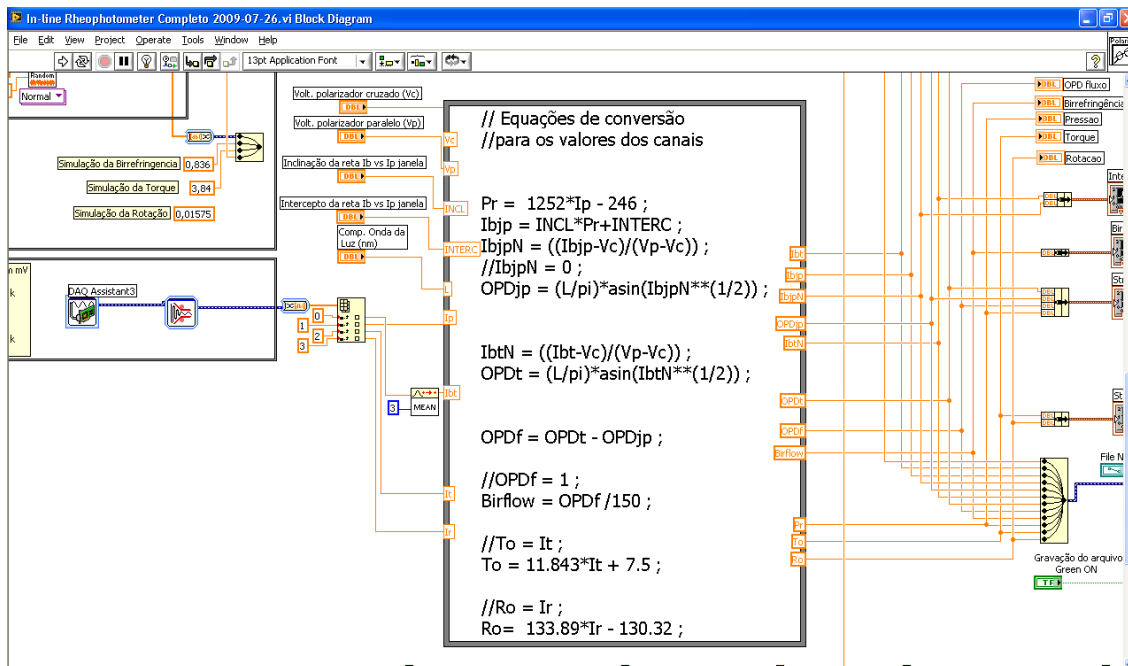


Figura 3.16 Detalhes dos ícones de comando do programa Rheoptic 03v04, incluindo a caixa de conversão.

iv) Rheoptic 04v04 – Este programa foi desenvolvido exclusivamente para se quantificar a influência da pressão exercida sobre as janelas de vidro, já que em experiências prévias foi verificado que o padrão de birrefringência das janelas era modificado em função da pressão aplicada e, portanto, influenciavam nas medidas de birrefringência de fluxo.

Por meio do Rheoptic 04v04 foi possível controlar a rotação da rosca e assim a pressão exercida sobre as janelas, obtendo uma curva de ajuste. Os valores de pressão e o sinal de voltagem relativo à variação da birrefringência das janelas eram visualizados nos gráficos em função do tempo, com o aumento da rotação da rosca (Figura 3.17). Ao final da experiência era mostrada uma curva de sinal em função da pressão, e os valores da inclinação e interseção da curva de ajuste obtida eram mostrados (quadro branco na Figura 3.17). Com estes valores foi possível calcular o OPD das janelas sob



pressão e descontar do OPD total (janela + fluxo) para se obter o OPD do fluxo e conseqüentemente a birrefringência do polímero sob fluxo. Nas Figuras 3.15 e 3.17 podem ser visualizados os locais em que a inclinação e o intercepto da curva de ajuste são inseridos, sendo nos Dados de entrada (linhas escritas em verde) e na caixa de conversão (quarta linha) onde lê-se “INCL” e “INTERC”.

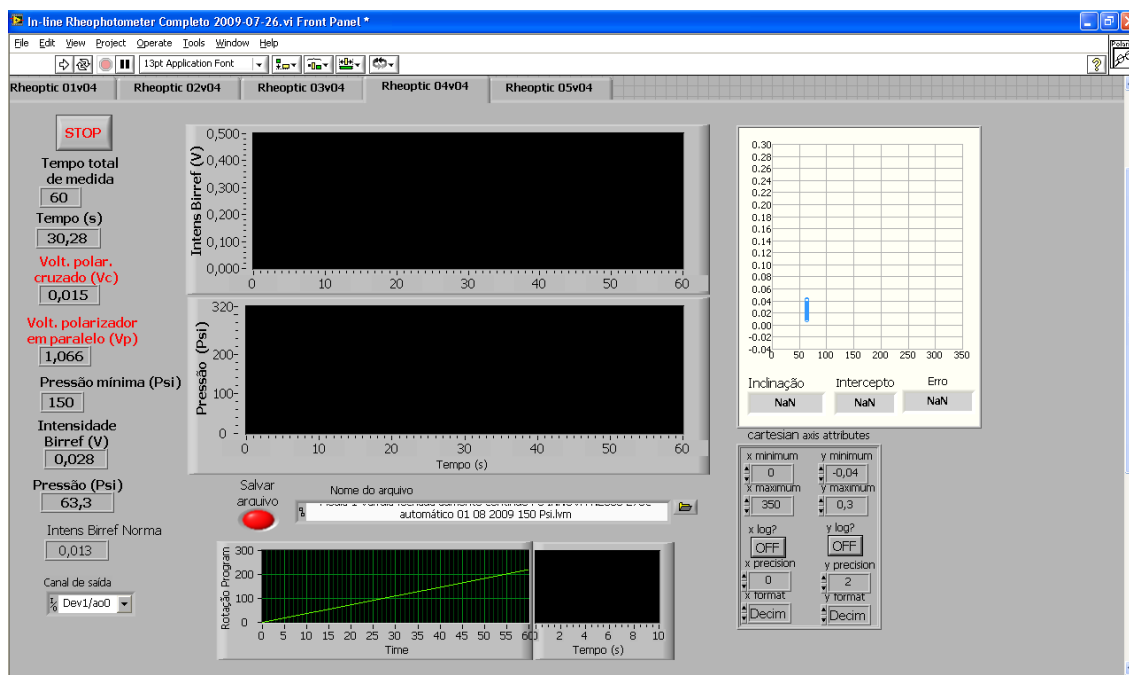


Figura 3.17 Tela de apresentação e comandos do programa Rheoptic 04v04.

São apresentadas as curvas de sinal de voltagem e pressão em função do tempo, rotação programada e curva de ajuste (quadro branco).

v) Rheoptic 05v04 – Este foi o programa de construção mais simples e foi desenvolvido para mostrar as curvas salvas por meio dos programas citados anteriormente. Assim, após a inserção do nome do arquivo de interesse na caixa inferior ao local das curvas e acionar o comando as curvas salvas eram apresentadas (Figura 3.18).

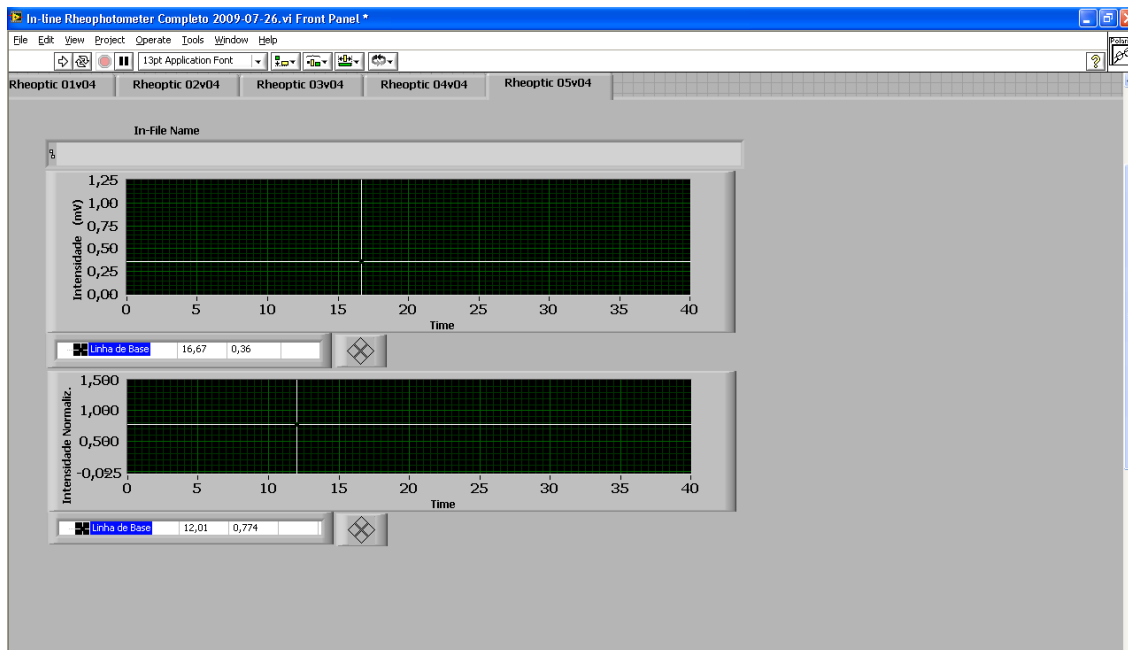


Figura 3.18 Tela do Programa Rheoptic 05v04.

Um ponto de destaque refere-se a taxa de aquisição de dados de 10kHz e compressão para 1kHz dos sinais utilizados nos programas Rheoptic 01v04 a 04v04. Os parâmetros de operação citados foram ajustados com um comando instalado na placa USB NI 6218.

### 3.2.4 Aferição do Sistema Óptico

Nesta seção será descrito o procedimento experimental para a realização das medidas de OPD das amostras de referência e a aferição em bancada do Reofotômetro.

#### 3.2.4.1 Tratamento Térmico das Placas de PC

A placa de PC foi cortada, seguindo a direção de extrusão, em placas menores com dimensões da ordem de 60 x 35 mm, sempre dentro da região de mesma cor de interferência sob polarizadores cruzados. Estas placas foram submetidas a tratamentos térmicos em óleo de silicone, com agitação a

temperatura de 146 °C durante tempos que variaram de 5 minutos a 24 horas. Para acompanhar o padrão de cores que surgia em função do alívio de tensão utilizou-se um par de polarizadores e a Carta de Cores de Michel-Lévy (Figura 2.6). Vale destacar que apenas uma análise qualitativa foi realizada nesta etapa. A seguir estas placas foram recortadas em placas ainda menores com dimensões tais que se ajustariam perfeitamente a cavidade da matriz tipo fenda.

#### 3.2.4.2 Medidas de OPD no Microscópio Óptico de Luz Polarizada

A próxima etapa na metodologia foi quantificar os valores de OPD que surgiram após as placas de PC terem sido tratadas termicamente e cortadas nas dimensões da abertura do *slit-die*. Para isso utilizou-se um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) Leica, modelo DMRX HC, no qual foi acoplado um compensador basculante de Berek (*Leica Tilting Compensator B*). A objetiva de aumento utilizada foi de 10X.

As placas de PC cortadas nas dimensões da abertura do *slit-die* foram colocadas na placa giratória do microscópio, de forma que a maior dimensão destas (direção de extrusão) estivesse a 45 ° da direção de polarização da luz entre os polarizadores cruzados (polarizador e analisador no microscópio). Além disso, as placas foram posicionadas paralelamente a direção do eixo óptico do compensador. Com este arranjo a luz branca emitida pelo microscópio atravessava o polarizador, a amostra, o compensador e o analisador, produzindo um padrão de interferência que é visualizado como uma franja (campo escuro) [7, 13]. Este padrão de interferência é proporcional à diferença de fase existente entre os raios ordinário e extraordinário ao emergirem da amostra, que por sua vez, está relacionado com o OPD por eles percorrido no meio material.

Sabe-se que o compensador é um dispositivo óptico que possui um cristal birrefringente (Fluoreto de magnésio, Calcita, Quartzo, entre outros) que é cortado de forma que sua espessura, índices de refração e direção do eixo óptico sejam conhecidos. Ao se inclinar o cristal do compensador segundo

determinado ângulo, é gerada uma diferença de caminho óptico (OPD) entre os raios ordinário e extraordinário resultando em uma interferência destrutiva igual a  $\lambda/2$ . As medidas dos ângulos de inclinação do cristal do compensador foram realizadas nos sentidos positivo e negativo de forma que para cada medida considerou-se a média entre os valores dos dois ângulos. O ângulo médio está diretamente relacionado com a diferença de caminho óptico (de acordo com a calibração do compensador) produzida pelo meio material [7]. Estas medidas foram realizadas em triplicata.

#### 3.2.4.3 Aferição do Sistema Óptico com as Placas Tratadas Termicamente

O funcionamento de sistema de detecção desenvolvido foi aferido através do registro da voltagem de resposta do detector quando uma amostra birrefringente era introduzida entre os polarizadores cruzados localizados entre a fonte de luz e a célula foto-resistiva. Para o intervalo de medidas realizadas neste estudo um aumento na birrefringência da amostra (tanto das placas de PC quanto do polímero sob fluxo) causou um aumento da intensidade de luz transmitida, tendo como conseqüência um aumento da voltagem do detector. Portanto, não foi medida a intensidade de luz transmitida, mas a voltagem de resposta a esta quantidade de radiação.

A equação 2.7 mostra que a intensidade de luz transmitida através de uma amostra está diretamente relacionada com a sua birrefringência. E para que a relação seja utilizada considera-se um valor de intensidade de luz normalizada, que estaria localizada no intervalo de 0 a 1. Assim, em analogia a equação 2.7 foi assumido que a voltagem de resposta do detector estava diretamente relacionada com intensidade de luz transmitida, e assim aquela equação assumiu a forma mostrada na Equação 3.1. Esta equação pode ser escrita ainda em função do OPD (Equação 3.2a), que sofrendo um rearranjo deu origem a equação inserida no programa Rheoptic 04, para cálculo da birrefringência em função da espessura do *slit die*, ou:

$$V_N = \text{sen}^2 2\theta \cdot \text{sen}^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad 3.1$$

em que  $V_N$  é a voltagem normalizada que é apresentada a seguir.

$$V_N = \text{sen}^2 2\theta \cdot \text{sen}^2 \left( \frac{\pi \cdot OPD}{\lambda} \right) \quad 3.2a$$

Como o fluxo polimérico é posicionado a  $45^\circ$  dos polarizadores cruzados o ângulo  $\theta$  é de  $45^\circ$  simplificando a Equação 3.1. Substituindo-se a diferença de fase  $\delta$  por diferença de caminho óptico OPD tem-se:

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \text{arcsen} (V_N)^{1/2} \quad 3.2b$$

Para fins de normalização foi considerado um intervalo de medida de voltagem do sistema de detecção. Neste caso o limite estava compreendido entre a menor voltagem de resposta do detector quando a menor quantidade possível de luz chegava à célula foto-resistiva, sendo a condição em que os polarizadores encontravam-se cruzados ( $V_C$ ) e para a maior quantidade de luz que chegava a célula foto-resistiva para os polarizadores em paralelo ( $V_P$ ). As medidas de  $V_C$  e  $V_P$  precediam a medida do sinal de voltagem antes da introdução de qualquer amostra (placas de PC ou polímero sob fluxo) no *slit-die*. Os valores de  $V_C$  e  $V_P$  foram registrados e inseridos em todos os programas que precisavam ser alimentados com estas informações. Este procedimento se fez necessário, pois os programas necessitavam da voltagem normalizada para calcular os valores de OPD e depois transformá-los em birrefringência. Para cada amostra foi verificado um valor de voltagem ( $V$ ) compreendido entre  $V_C$  e  $V_P$  de forma que a voltagem normalizada ( $V_N$ ) foi calculada de acordo com a Equação 3.3:

$$V_N = \frac{V_{lida} - V_C}{V_P - V_C} \quad 3.3$$

em que  $V_{lida}$  é a voltagem lida para a amostra.

Um outro aspecto merece destaque, com todo o sistema de detecção montado em bancada; antes de se verificar os valores de  $V_C$  e  $V_P$ , foi realizado um ajuste de voltagem de referência de resposta da célula foto-resistiva. Assim, a fonte de luz foi desligada e o potenciômetro multivoltas da caixa condicionadora de sinais ajustado, de forma que o valor de voltagem de resposta da célula foto-resistiva para esta condição fosse igual a zero. Após “zerar” o sistema, a fonte de luz foi novamente ligada e a voltagem da lâmpada dicrónica ajustada para um valor desejado, os polarizadores foram posicionados em paralelo para registro da  $V_P$ . A seguir os polarizadores foram cruzados segundo a direção em que o eixo óptico destes estivesse a  $45^\circ$  da direção de extrusão das placas de PC, e o valor de  $V_C$  foi registrado. Com este arranjo as placas de PC tratadas termicamente e com valores de OPD conhecidos foram inseridas no *slit die*, para que a correlação entre  $V_N$  e OPD fosse aferida de acordo com a equação 3.2b e assim validar a hipótese assumida.

Esta metodologia de normalização, para a intensidade luminosa na forma de voltagem de resposta da célula foto-resistiva, também foi aplicada às condições de polímero sob fluxo e para descontar a birrefringência das janelas de vidro sob pressão. Nas medidas em bancada não foram utilizadas as janelas transparentes.

A Figura 3.19 mostra de forma simplificada o arranjo do sistema óptico para determinação do sinal de voltagem de resposta ( $V_{lida}$ ) da célula foto-resistiva (na Figura 3.19 o polímero sob fluxo está representado).

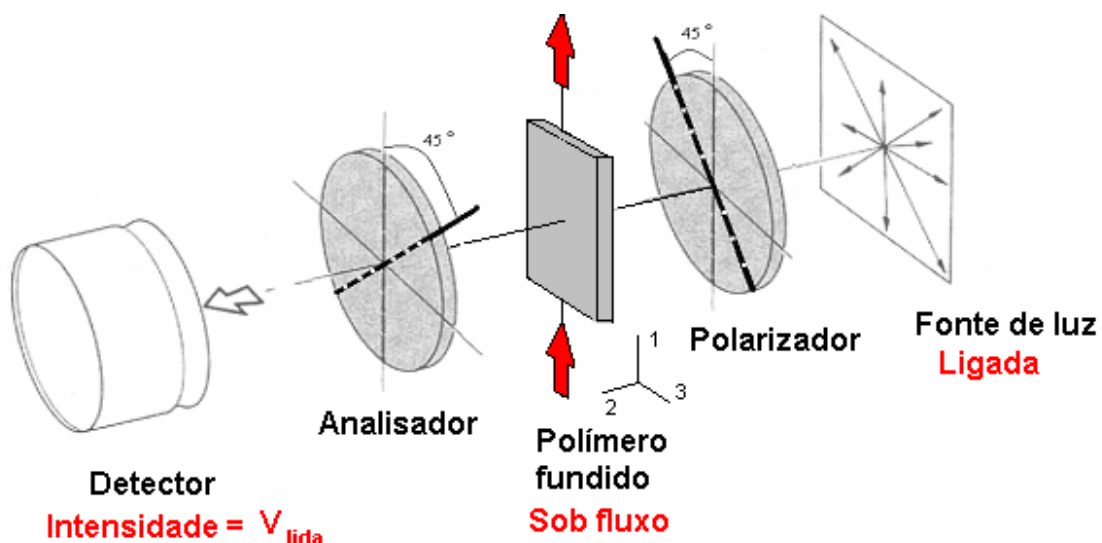


Figura 3.19 Esquema do arranjo óptico com polarização cruzada montado para medida da voltagem de resposta ( $V_{lida}$ ) da célula foto-resistiva.

A partir das considerações anteriores pode-se inferir que independente da voltagem de resposta para determinada intensidade de luz a equação 3.2 deveria ser obedecida. Para verificar tal afirmação os valores de  $V_N$  para as amostras de PC tratadas foram medidos utilizando diferentes voltagens da lâmpada dicróica variando de 4,5, 5,0, 6,0 e 7,0 V. Valores maiores de voltagem da lâmpada não foram testados para prevenir a degradação do polarizador devido ao aquecimento gerado pela lâmpada.

### 3.2.5 Procedimento para Descontar o Efeito da Birrefringência das Janelas Transparentes

Durante os testes preliminares para medição *in-line* de birrefringência do polímero sob fluxo foi verificado que em função das pressões resultantes da passagem do polímero pela matriz de extrusão, as janelas de vidro apresentavam birrefringência que seriam somadas aquela gerada pelo polímero sob fluxo.

Foi desenvolvido um procedimento para descontar o sinal de birrefringência das janelas. Este consistiu em acoplar à frente da matriz tipo

fenda uma válvula para obstruir o fluxo polimérico (Figura 3.20). Assim, com todo o sistema montado na extrusora, com esta em funcionamento e fluxo de material adicionou-se um pulso de 40g do polímero de fluxo. A válvula foi mantida aberta até a observação da descarga do polímero, sendo a seguir fechada. A pressão foi acompanhada com uso de um transdutor de pressão localizado no cabeçote cônico da extrusora (Figura 3.20), e ligado a um mostrador digital e aos programas Rheoptic 03 e 04. Neste momento o controle de rotação da extrusora foi transferido para o programa Rheoptic 04 de forma que com a variação da rotação da rosca, controlada pelo computador, valores de pressão puderam ser aumentadas gradativamente até valores próximos a 300 psi. Este valor foi definido através de testes preliminares que indicaram ser semelhantes aqueles obtidos quando das medidas com o polímero sob fluxo. Foram registradas as curvas de intensidade do sinal em função das pressões nas janelas. A relação entre estas duas variáveis foi assumida ser linear obtendo-se então os valores dos coeficientes linear e angular das curvas geradas. Estes foram armazenados e inseridos no programa Rheoptic 03, que realizou os cálculos dos OPDs das janelas sob pressão e do polímero sob fluxo.

Diferente da birrefringência que pode assumir valores positivos ou negativos, o OPD possui apenas valores positivos de forma que (Equação 3.4):

$$|OPD_T| = (\pm |OPD_P|) + (\pm |OPD_J|) \quad 3.4$$

em que  $OPD_T$ ,  $OPD_P$  e  $OPD_J$  são respectivamente, a diferença de caminho óptico total, do polímero sob fluxo e das janelas sob pressão.

O OPD total foi obtido por meio da intensidade do sinal gerado e normalizado ao se fazer fluir polímero pelo Reofotômetro, com o uso da equação 3.2b.

O OPD da janela foi obtido em função da pressão exercida pelo polímero sob fluxo através da Equação  $OPD_{jp}$  que incluía os valores dos coeficientes angular e linear originados do programa Rheoptic 04.



O OPD do polímero foi obtido pela diferença dos OPDs citados (Equação 3.4), e a birrefringência induzida por fluxo através da Equação 2.5.

As equações citadas anteriormente encontram-se inseridas no programa Rheoptic 03 na caixa *Equações de conversão para os valores dos canais* mostrada na Figura 3.16.

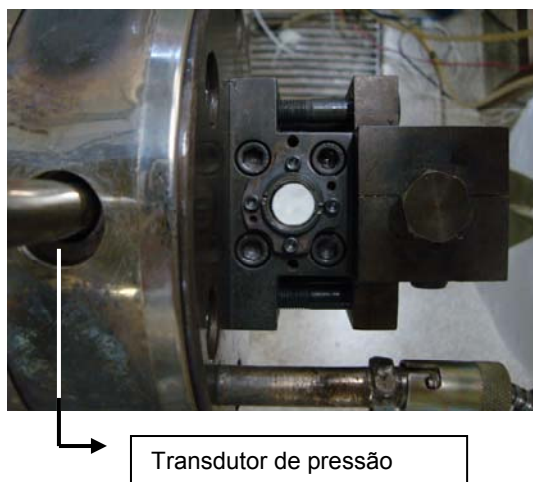


Figura 3.20 Foto mostrando a válvula acoplada a matriz tipo fenda com detalhes do posicionamento do transdutor de pressão à esquerda.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Reológica dos Polímeros

A caracterização reológica dos polímeros foi realizada em um reômetro capilar, nas mesmas temperaturas em que foram processados (230, 250 e 270 °C), e os resultados obtidos são mostrados Figura 4.1. Como as taxas de cisalhamento aplicadas foram elevadas, simulando aquelas em que o polímero é submetido no processo de extrusão, o platô Newtoniano das curvas não foi observado. Em todos os casos, com aumento da taxa de cisalhamento tem-se uma diminuição da viscosidade do polímero, como esperado. Este fato é atribuído ao alinhamento das cadeias na direção de fluxo, diminuindo o grau de enovelamento e a resistência ao fluxo. Uma outra forma de interpretação deste fenômeno pode ser dada em função do equilíbrio entre as cinéticas de enovelamento e desenovelamento. Assim, para altas taxas de cisalhamento, como é o presente caso, a velocidade de desenovelamento será maior do que enovelamento e com isso tem-se uma diminuição da viscosidade [32]. Ao se considerar o mesmo tipo de polímero e avaliar o efeito da temperatura na viscosidade (Figuras 4.1 a e b), nota-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura para as mesmas taxas de cisalhamento. Isto se deve ao aumento tanto dos movimentos aleatórios das moléculas, quanto do volume livre entre as cadeias poliméricas que geram um menor atrito entre elas, levando a uma diminuição da viscosidade.

Já as curvas das Figuras 4.1 c e d, mostram o comportamento de polímeros com diferentes índices de fluidez para as mesmas condições de temperatura e taxa de cisalhamento. Nota-se nestes casos que o efeito de variação da viscosidade se deve as diferenças de massas molares médias, embora os efeitos da massa molar sejam mais pronunciados na região de baixas taxas de cisalhamento [31, 32]. Pode-se inferir que quanto maior a massa molar média do polímero, maior será o número de enroscos das cadeias, devido ao maior enovelamento, gerando assim, maior resistência ao fluxo; isso faz com que a viscosidade aumente.

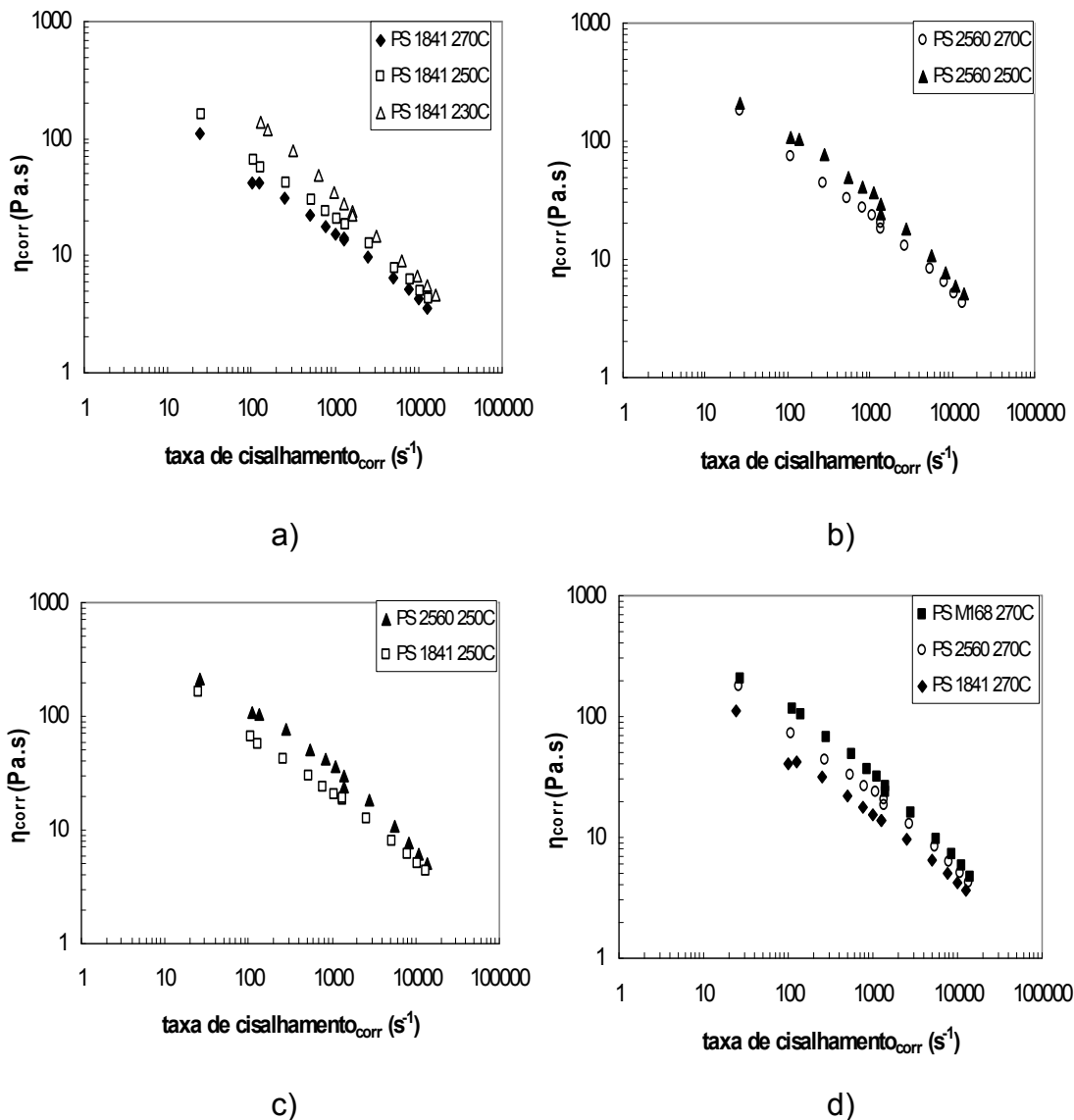


Figura 4.1 Variação da  $\eta_{\text{corr}}$  com a taxa de cisalhamento corrigida a) para o PS 1841 a diferentes temperaturas 230, 250 e 270 °C, b) para o PS 2560 a diferentes temperaturas 250 e 270 °C, c) para o PS 1841 e 2560 na mesma temperatura 250 °C, e d) para o PS 1841, 2560 e M168 na mesma temperatura 270 °C.

As avaliações feitas anteriormente servem também para as argumentações que serão utilizadas para a explicação dos fenômenos ópticos relacionados com a birrefringência gerada pelo fluxo polimérico. Os dados obtidos no reômetro capilar para a viscosidade corrigida e taxa de cisalhamento

corrigida são apresentadas no Apêndice C, bem como os valores do índice da lei de potenciais e a consistência.

#### 4.2 Escolha do Perfil de Rosca

Durante a extrusão de polímeros o conhecimento das propriedades do material a ser processado e sua aplicação final são de fundamental importância para que sejam estabelecidas as melhores condições de processamento tais como: taxa de alimentação, rotação da rosca, temperatura ao longo do barril e torque. Contudo um outro parâmetro não menos importante está relacionado com o tipo de perfil de rosca a ser utilizado. Embora as extrusoras dupla rosca sejam mais eficientes que as de rosca simples para obtenção de melhores misturas entre diferentes polímeros ou entre polímeros e os mais variados tipos de carga, devido as características de transporte impostas por estes equipamentos, esta eficiência pode ser aumentada com a utilização de elementos de rosca adequados. Esta é uma característica marcante do tipo de extrusora dupla rosca usada neste trabalho. Como se trata de uma extrusora dupla rosca modular, os elementos do perfil podem ser montados das mais diferentes formas para impor as condições de cisalhamento ao polímero e com isso alcançar o produto de extrusão desejado. Assim, o perfil montado foi aquele denominado CON descrito no item 3.2.2. Este perfil possuía elementos de condução tipo 42/ 42 com passos largos e elevada capacidade de transporte, necessária para a zona de alimentação. Estes elementos possuíam a sua frente elementos de condução do tipo 28/ 14 e 20/ 10 que diminuía a capacidade de transporte, mas aumentavam o grau de preenchimento dos seus filetes, aumentando a pressão neste ponto do perfil. Isto se fez necessário, pois os próximos elementos eram dois blocos de elementos de malaxagem do tipo KB 45/ 5/ 42 seguido de um elemento de passo reverso 20/ 10 LH. Como descrito no item 2.3 os elementos de malaxagem utilizados não apresentam capacidade de condução elevada, mas uma alta capacidade de cisalhamento, e por serem seguidos por um elemento de passo reverso, que tem característica de transporte de contra-fluxo, causa um aumento da pressão ao

longo dos elementos de malaxagem. Neste ponto devido aos efeitos combinados de elevada pressão e taxa de cisalhamento devido aos elementos KB, o calor gerado pelo atrito viscoso entre as cadeias do polímero e a temperatura do barril tem-se a fusão do material. Desta forma somente o material fundido passa pelo elemento LH. A seguir mais elementos 42/ 42 foram colocados para favorecerem o transporte do material fundido e minimizar efeitos de degradação. Como observado estes elementos se estendiam além do bloco de degasagem na zona de dosagem, já que neste ponto ocorre uma diminuição da pressão no barril e todo o material deveria estar acomodado no fundo do canal evitando sua perda pela abertura da degasagem. Novamente foram colocados elementos com passos menores (28/ 28 e 20/ 20) para aumentar o grau de preenchimento e pressão e favorecer a saída do material fundido pelo cabeçote e matriz tipo fenda (*slit die*) onde se localizava o sistema de detecção (Reofotômetro). Em outras palavras, o perfil utilizado apresentou elementos que favoreceram a fusão do material, na zona de plastificação e elementos de condução para gerar a pressão necessária para o fluxo na matriz, diminuindo os efeitos indesejados de degradação do fundido.

#### 4.3 Aferição do Sistema Óptico de Detecção

Neste trabalho foram obtidos valores de birrefringência de fluxo em tempo real do PS durante sua extrusão por meio do sistema de detecção óptico desenvolvido. Contudo, diferente de alguns trabalhos apresentados na literatura em que são utilizados compensadores, posicionados com ângulo adequado em relação à linha de fluxo do polímero para realização das medidas de birrefringência, neste trabalho foi desenvolvido um sistema de medida da diferença de caminho óptico do fluxo. Para tanto placas de policarbonato com OPDs conhecidos foram usadas para medir a resposta do sistema de detecção, simulando a condição de fluxo.

O policarbonato é um polímero amorfo e transparente que foi utilizado na forma de placas extrudadas. Durante o processamento do polímero, por meio da extrusão, tensões de cisalhamento e elongacionais são aplicadas fazendo

com que segmentos das cadeias sejam alinhados na direção de fluxo. Quando o polímero fundido emerge da matriz e é subitamente resfriado as cadeias poliméricas não tem tempo suficiente para adquirir a conformação enovelada e são congeladas parcialmente orientadas. Esta orientação parcial se reflete no mosaico de cores visualizado, utilizando luz branca, quando a placa de PC é observada entre polarizadores cruzados. Este fato se mostrou de extrema importância para a obtenção das placas de referência com OPD conhecido, uma vez que elas poderiam ser aquecidas novamente para que orientação fosse parcial e gradativamente aliviada, resultando em um conjunto de placas com diferentes valores de OPD. Sabe-se que os movimentos de reptação que contribuem para alívio de tensões são cineticamente favorecidos quando o polímero encontra-se em temperaturas acima de sua  $T_g$ , devido à mobilidade adquirida pela agitação térmica das moléculas. Este fenômeno foi explorado no tratamento térmico das placas de PC que foram aquecidas em óleo de silicone a temperaturas de 146 °C, tendo sua  $T_g$  da ordem de 155 °C de acordo com o seu termograma (Figura 4.2).

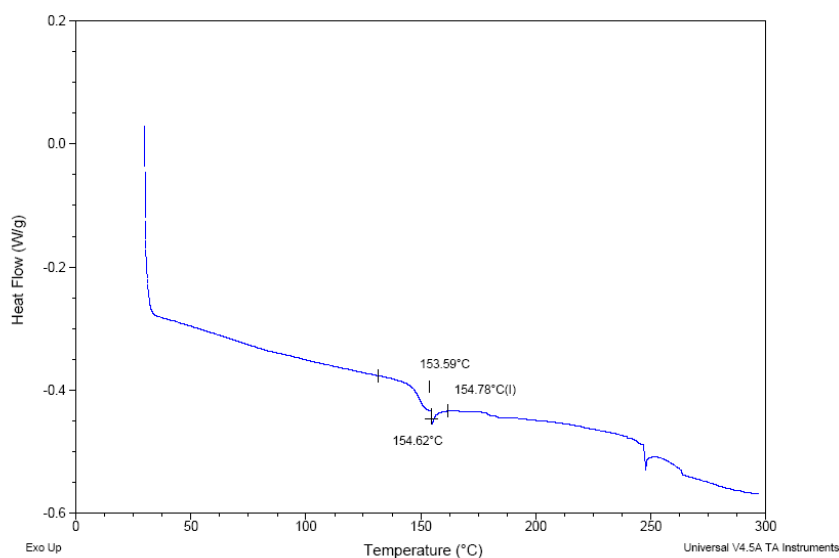


Figura 4.2 Termograma do policarbonato mostrando a sua  $T_g$ .

Originalmente foram cortados pedaços da placa de PC de uma região que apresentava coloração azul intensa entre polarizadores cruzados, sendo verificado posteriormente, por meio do microscópio óptico de luz polarizada

(MOLP) com um compensador de Berek, que esta região apresentava OPD da ordem de 640 nm. Estas amostras serviram como ponto de partida para todos os tratamentos térmicos realizados. Assim, procurou-se obter amostras com valores de OPD que pudessem variar desde o preto até a coloração branca levemente amarelada, dentro da Carta de Cores de Michel-Lèvy, correspondendo assim a um intervalo de OPD dentro da primeira ordem das cores de interferência. Este intervalo de medida não foi escolhido aleatoriamente. Foi verificado em testes preliminares que dentro das condições operacionais de extrusão do PS, as cores de interferência produzidas pelo polímero sob fluxo com polarizadores cruzados não chegava ao amarelo e esta região foi denominada preto-cinza estando, portanto no início da primeira ordem na carta de cores, em um intervalo de 0 a 275 nm aproximadamente. Por esta razão somente aquelas amostras de PC que apresentavam OPD dentro do intervalo citado foram utilizadas (Tabela 4.1).

Na Figura 4.3 tem-se a sobreposição da curva teórica de intensidade normalizada de luz em função do OPD das amostras de acordo com a equação 2.8, mostrando o intervalo de OPD para realização das medidas.

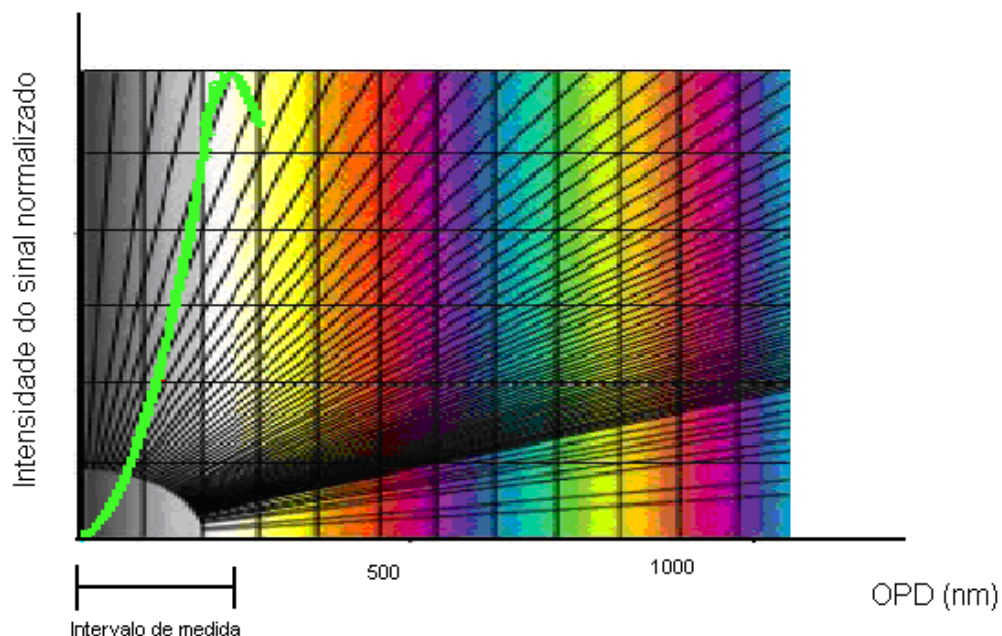


Figura 4.3 Carta de Cores de Michel-Lèvy e a curva teórica de Intensidade Normalizada em função do OPD (intervalo preto cinza).



Vale destacar que na Figura 4.3 tem-se a sobreposição de dois tipos de curvas. Uma delas relaciona a espessura da amostra com a diferença de caminho óptico, tendo com isso, informações acerca da birrefringência da amostra (no presente caso a espessura da amostra representada no eixo das ordenadas foi omitido). Outra refere-se a quantidade de luz que chega ao detector em função do OPD da amostra. A representação na Figura 4.3 serve apenas para comparar simultaneamente o intervalo de medida de OPD com as respectivas cores de interferência quando luz branca é utilizada como fonte de radiação, e a intensidade de luz normalizada em função do OPD.

A etapa seguinte foi a verificação dos valores de voltagem de resposta do sistema de detecção para as amostras de PC escolhidas quando inseridas no *slit die*. Neste caso, em função da metodologia utilizada, as placas de PC utilizadas foram inseridas individualmente no *slit die*, não havendo o seu empilhamento como em metodologias desenvolvidas em outros trabalhos [65-66]. Com isso foi obtida a correlação necessária entre a voltagem e o OPD, com a finalidade de comprovar a viabilidade de aplicação da equação 3.2b. Os resultados mostrados na Tabela 4.1 referem-se à voltagem da lâmpada ( $V_{Lâmpada}$ ) igual a 5,0V e no Apêndice A são mostrados os resultados para  $V_{Lâmpada}$  igual a 4,5, 6,0 e 7,0V. Na Tabela 4.1 constam os valores de voltagem lida ( $V_{lida}$ ) para as amostras, voltagem normalizada ( $V_N$ ), voltagem para polarizadores cruzados ( $V_C$ ) e voltagem para polarizadores em paralelo ( $V_P$ ) na condição utilizada. Estes dados foram obtidos por meio do programa Rheoptic 02v04, tendo sido realizadas medidas em triplicata para todas as amostras. Além disso, na Tabela 4.1, são citados alguns valores repetidos de OPD que se referem a amostras diferentes.

Tabela 4.1 Valores de OPD,  $V_{lida}$  e  $V_N$  medidos para as placas de PC tratadas termicamente com  $V_{Lâmpada}$  de 5,0V.

Amostra	Valores de OPD (nm) determinados no MOLP	$V_{lida}$	$V_N$ para $V_C = 0,039V$ e $V_P = 1,378V$
1	11,6	0,056	0,013
2	23	0,059	0,015

3	39	0,088	0,037
4	40	0,078	0,027
5	45	0,116	0,058
6	45,5	0,130	0,068
7	51	0,141	0,076
8	52,6	0,144	0,078
9	60,2	0,212	0,129
10	71	0,215	0,131
11	83	0,398	0,268
12	86,1	0,322	0,211
13	89,3	0,351	0,233
14	97	0,424	0,288
15	109	0,427	0,290
16	117,5	0,580	0,404
17	123,9	0,626	0,438
18	165	0,955	0,684
19	168,9	1,033	0,742
20	173	0,955	0,683
21	191	1,069	0,769
22	200,6	1,120	0,807
23	226	1,210	0,875
24	246	1,309	0,948

Na Figura 4.4 são apresentados os resultados de  $V_N$ , calculado a partir da voltagem lida para todas as intensidades da lâmpada, como uma função do OPD medido por meio do MOLP para as amostras de PC. Para verificação também é sobreposta a curva teórica gerada a partir da Equação 3.2b. Nota-se um bom ajuste entre os valores experimentais e teóricos, demonstrando a validade da hipótese desta tese com a correlação direta entre a intensidade de luz transmitida medida pelo reofotômetro e a diferença de caminho óptico OPD

A partir da normalização proposta o sistema deveria seguir a curva teórica independente da voltagem da lâmpada. A confirmação desta hipótese também pode ser verificada com os resultados mostrados no Apêndice A. Contudo, pequenos desvios foram observados para  $V_{Lâmpada}$  igual a 6,0 e 7,0V. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada com um brilho que surgiu na borda das placas de PC, causado por um espalhamento de luz nesta região, fazendo com que uma maior intensidade de luz atingisse a célula foto-resistiva, tendo como consequência um aumento no valor da voltagem normalizada. Este efeito não foi observado para voltagens de lâmpada de 4,5 e 5V. Contudo, estes pequenos desvios não implicam que o método de normalização seja inadequado.

O conjunto de dados referentes à  $V_{Lâmpada}$  igual a 5,0V apresentaram melhor correlação com a curva teórica e por esta razão foi a voltagem escolhida para realização das experiências envolvendo o fluxo de polímero.

Assim, a partir desta comprovação, pode-se inferir que, conhecendo o valor de voltagem normalizada gerada quando o polímero sob fluxo, atravessa o *slit-die*, seu OPD poderia ser calculado e conseqüentemente a birrefringência induzida por fluxo.

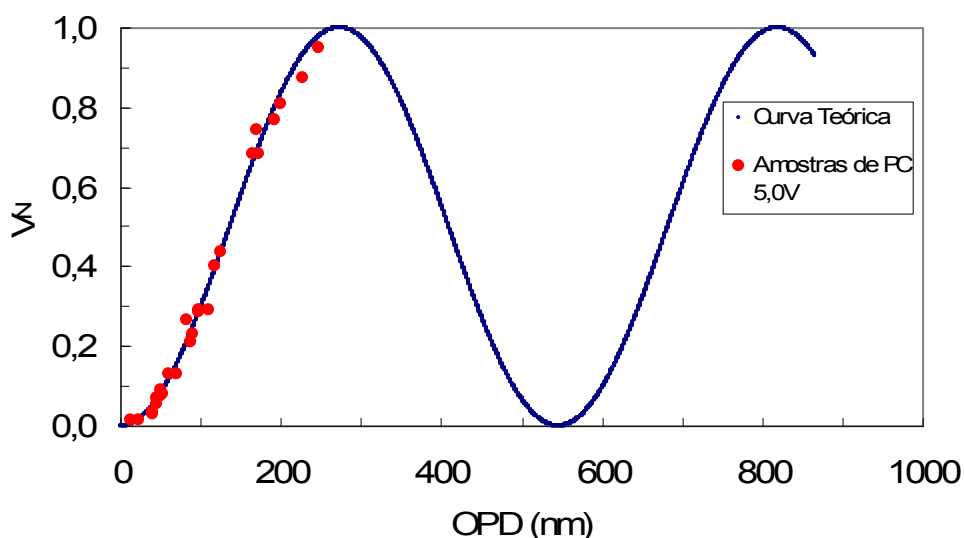


Figura 4.4 Relação entre  $V_N$  fornecida pelo reofotômetro e os OPDs das placas de PC comparados com a curva teórica.

Alguns aspectos ainda podem ser destacados em relação à escolha do PC na forma de placas como material de referência para aferição do sistema de detecção:

O material apresenta boa estabilidade temporal: as amostras de referência foram guardadas por até um ano na temperatura ambiente e nenhuma mudança de OPD foi observada quando medida em intervalos regulares de tempo (Apêndice D). Desta forma, sempre que necessário, o sistema poderia ser aferido com as amostras de PC, independente de quando foram confeccionadas;

Facilidade de variação do OPD: como se trata de uma placa comercial de PC sempre existem tensões residuais que podem ser aliviadas por tratamentos térmicos e com isso, há a possibilidade de reprodução de placa de referência com uma gama de valores desejados de OPD;

Facilidade de manuseio: o PC é um polímero com baixa densidade ( $1,20 \text{ g/cm}^3$ ) e boas propriedades mecânicas [71]. Assim, o desgaste das placas ou a possibilidade de quebra acidental são reduzidas, aumentando o tempo de utilização de cada referência.

Embora tenha se empregado o PC como material de referência, qualquer outro material birrefringente e transparente pode ser aplicado para tal finalidade, desde que diferentes valores de OPD possam ser facilmente obtidos.

A estabilidade dimensional do material empregado como referência também foi um ponto importante. Como o PC foi tratado termicamente algumas pequenas distorções das placas originais foram observadas, contudo foram selecionadas aquelas regiões em que a placa se apresentou o mais plana possível. Isso porque ao se inserir a amostra de referência na fenda qualquer tipo de tensão deveria ser evitada, o que poderia gerar efeitos de fotoelasticidade, comprometendo a correlação entre o sinal de voltagem com os resultados de OPD obtidos no MOLP, já que nas medidas no microscópio as amostras ficam livres de qualquer tensão externa.

#### 4.4 Medidas de Birrefringência Induzida por Fluxo para o PS

A partir deste momento serão discutidos os principais aspectos relacionados com as medidas *in-line* de birrefringência do PS realizadas durante a sua extrusão.

Durante este trabalho as medidas de birrefringência foram realizadas com um sistema de detecção desenvolvido, e o polímero fundido foi bombeado através do *slit die* por meio de fluxo de arraste, quando o material encontrava-se em contato com a rosca e o barril da extrusora, e por fluxo de gradiente de pressão quando no *slit die*. Assim, as condições de extrusão foram semelhantes aquelas em que o material é submetido em processos industriais de extrusão, diferente de muitos trabalhos encontrados na literatura em que as medidas de birrefringência são realizadas em reômetros [40, 41]. Desta forma, pode-se deduzir que as taxas de cisalhamento impostas no material não foram resultantes do deslocamento linear de um pistão, ou deslocamentos angulares de cilindros ou discos (placas), mas foram impostas por meio dos parâmetros operacionais comuns empregados pelo processo de extrusão.

Na extrusão de um polímero diferentes taxas de cisalhamento podem ser impostas por meio da utilização de perfis de rosca adequados, variação de temperatura, velocidade de rotação da rosca e taxa de alimentação. No presente caso, tanto o perfil de rosca quanto sua velocidade de rotação foram mantidas constantes, enquanto a temperatura do barril e a taxa de alimentação foram os parâmetros que sofreram mudanças. Particularmente a variação da taxa de alimentação desempenhou um papel fundamental nas taxas de cisalhamento impostas ao material uma vez que a pressão gerada no cabeçote, e conseqüentemente no *slit die*, foram muito influenciadas por este parâmetro operacional.

Um outro objeto de estudo foram os vários tipos de poliestirenos utilizados. O PS é um dos polímeros mais aplicados para realização de medidas de birrefringência sob fluxo por várias razões sendo a principal delas a elevada birrefringência sob fluxo. Como um novo sistema de detecção está

sendo desenvolvido havia a necessidade de validar as medidas realizadas, e por esta razão escolheu-se o PS.

Antes de discutir os resultados obtidos com maior profundidade existe uma informação importante que deve ser mencionada e está relacionada com os limites de detecção do reofotômetro construído. A princípio somente o limite máximo de medida de birrefringência será discutido, ficando o limite mínimo postergado para outro momento neste texto.

A partir da curva de calibração obtida (Figura 4.4) e das condições preliminares de extrusão, ficou estabelecido que a máxima diferença de caminho óptico que poderia existir entre os raios ordinário e extraordinário de material birrefringente inserido no slit die, é de 273 nm. Considerando a relação apresentada na equação 2.4 e a altura do slit, tem-se:

$$\Delta n = \frac{OPD}{h} \quad 2.4$$

$$\Delta n = \frac{273nm}{1,5mm} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

sendo este, o valor de máxima birrefringência a ser medida pelo sistema de detecção, considerando os atuais parâmetros de calibração. Como será visto os valores de birrefringência medidos neste trabalho não ultrapassaram 2/3 do valor citado, estando assim dentro de uma faixa considerada ótima para realização das medidas.

#### 4.4.1 O Efeito de Birrefringência das Janelas de Vidro

Antes da realização de qualquer medida de birrefringência induzida por fluxo, um procedimento padrão foi adotado para avaliar o efeito de birrefringência de deformação das janelas de vidro borossilicato.

De acordo com a arquitetura do reofotômetro desenvolvido o feixe de luz polarizado atravessa duas janelas de borossilicato, posicionadas no *slit die*, e o

polímero sob fluxo confinado entre elas. Durante o fluxo, o padrão de birrefringência das janelas é modificado devido a pressão exercida pelo polímero. Sabe-se que o tipo de vidro utilizado na construção das janelas apresenta um coeficiente de tensão óptico da ordem de  $4,01 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ , sendo um dos valores mais elevados quando comparados com outros vidros comuns. Os vidros são materiais amorfos e, portanto, opticamente isotrópicos, contudo podem apresentar tensões residuais devido a sua forma de processamento ou, ao serem submetidos a tensões, mesmo que de pequenas ordens, sofrem algum tipo de alinhamento, ou ordenamento, de segmentos de suas moléculas originando o fenômeno óptico de dupla refração. Desta forma, ao se medir o sinal obtido no reofotômetro dois efeitos deveriam ser considerados, sendo um deles o OPD (e birrefringência) do polímero sob fluxo e o outro o OPD de deformação das janelas.

Em alguns estudos apontados na literatura envolvendo birrefringência, os autores consideram que os valores de birrefringência das janelas de vidro são muito pequenos a ponto de não influenciar no valor total da birrefringência do material de interesse. No caso do presente trabalho, houve a necessidade de quantificar a birrefringência de deformação das janelas, para julgar sua influência no valor da birrefringência total.

Como a birrefringência induzida por fluxo foi obtida em tempo real durante a extrusão, havia a necessidade de tornar as medidas de birrefringência das janelas mais dinâmicas, para que este valor pudesse ser descontado simultaneamente da medida de birrefringência do polímero. Deve-se destacar que neste caso não foram subtraídos as birrefringências do polímero e das janelas, mas os valores de OPD. Este procedimento pôde ser realizado com o uso do Programa Rheoptic 03. Para tanto os valores de inclinação e intercepto da curva Intensidade do sinal em função da pressão das janelas, foram previamente obtidos pelo Programa Rheoptic 04.

Na Figura 4.5 tem-se o painel de controle do Rheoptic 04, mostrando como as curvas de intensidade do sinal em função da pressão eram visualizadas, com destaque para as curvas de intensidade do sinal em função do tempo, da pressão exercida nas janelas em função do tempo, a curva de

aumento automático da rotação de rosca para se atingir a pressão desejada e finalmente a curva (à direita na figura) com os dados acumulados de intensidade do sinal em função da pressão. Já na Figura 4.6 tem-se curvas típicas obtidas imediatamente antes de processamento do polímero N1841.

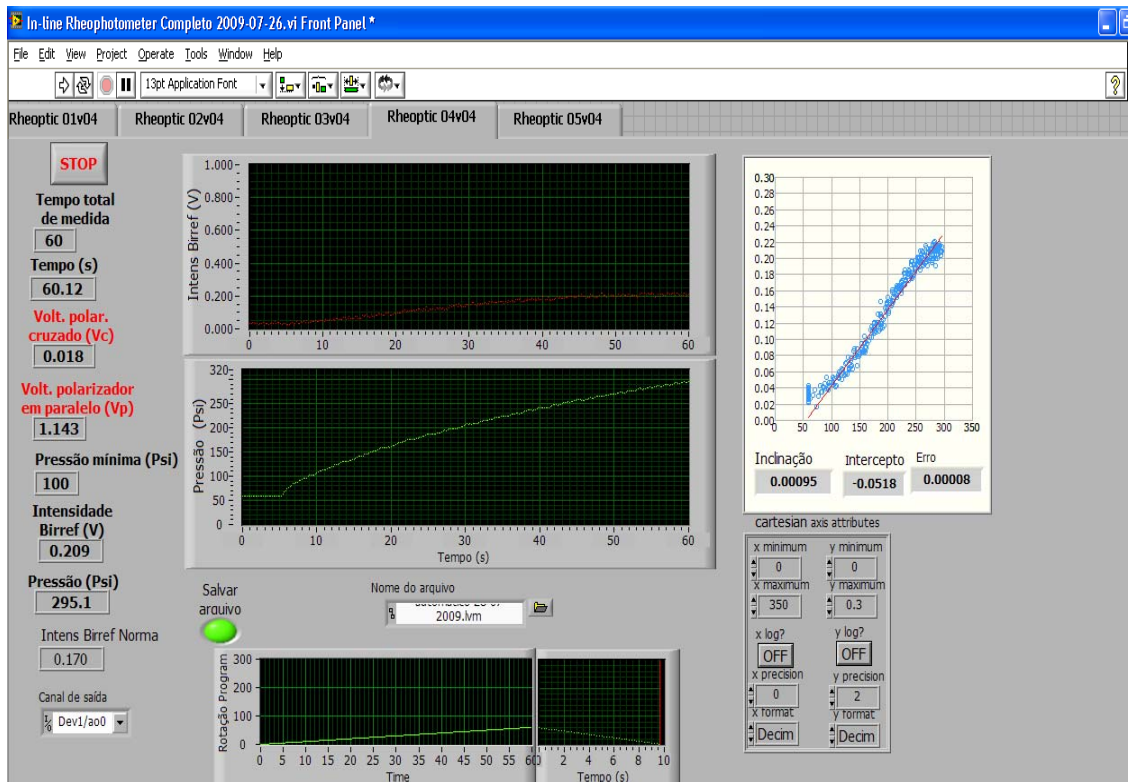


Figura 4.5 Painel de controle do programa Rheoptical 04 utilizado para quantificar o efeito de birrefringência das janelas de vidro.



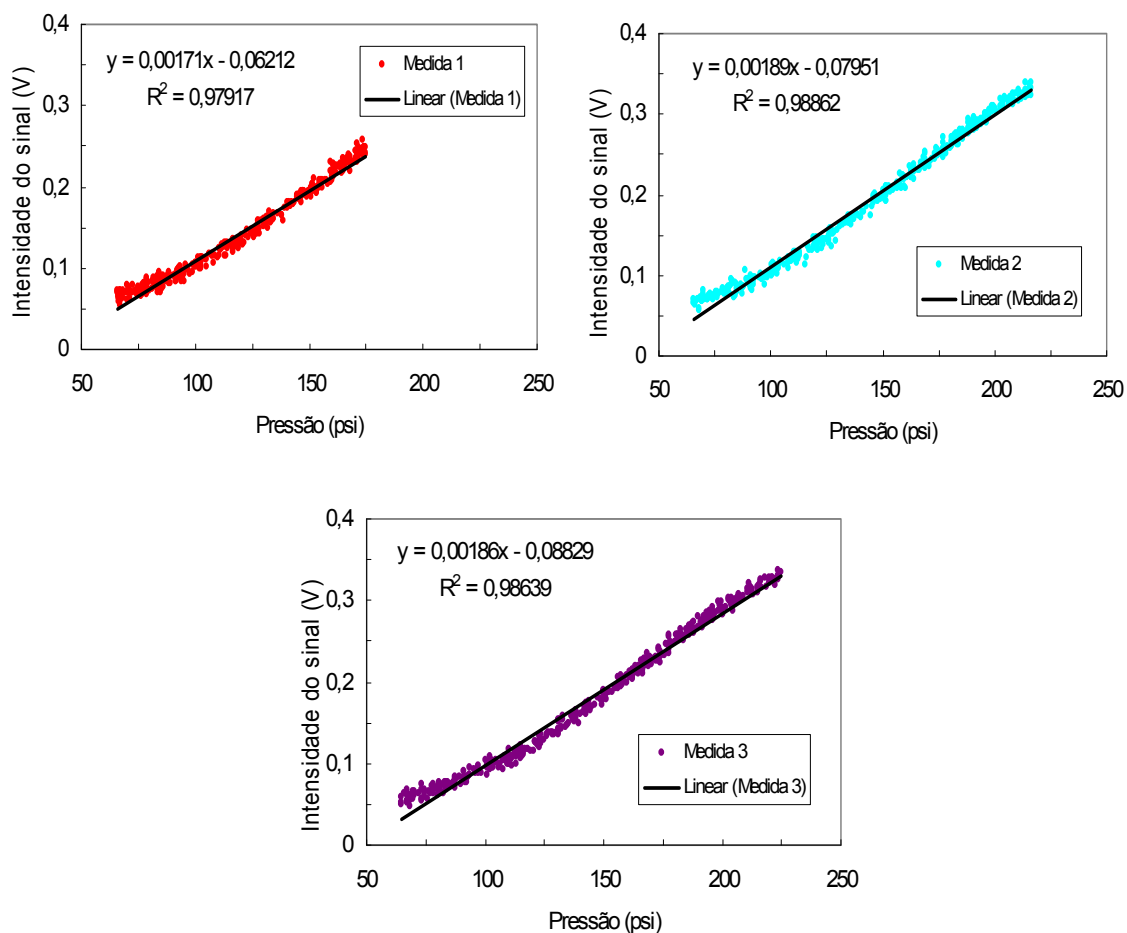


Figura 4.6 Gráficos com a regressão linear a partir de  $P_c$  igual a 65 psi para o PS N1841.

Nota-se pelas curvas da Figura 4.6, que o sinal de intensidade se mantém aproximadamente constante até aproximadamente 65 psi de pressão, mudando linearmente com pressão a partir deste valor. Embora o programa Rheoptic 04 não calcule o OPD ou a birrefringência das janelas, sabe-se que essas propriedades ópticas estão associadas com o sinal de voltagem obtido (equação 3.2b). Assim, pode-se inferir que não há mudança no OPD das janelas até a pressão citada e aquele valor está associado com a força aplicada pelo sistema de travamento da janela para impedir o seu deslocamento durante a realização das experiências.

Um outro aspecto a ser considerado em relação às curvas da Figura 4.6 e o programa Rheoptic 04 reside no fato que os valores dos coeficientes

angular e linear só começavam a ser calculados quando se atingia um valor de pressão crítica ( $P_c$ ), a partir do qual foi possível observar a variação da intensidade do sinal com o aumento da pressão. Na Figura 4.6 são mostradas as curvas com os coeficientes calculados a partir de  $P_c$  igual a 65 psi, que foram utilizados para as experiências de fluxo para o PS N1841. Em função do grande número de pontos que são obtidos nestas experiências, na Tabela 4.2 tem-se alguns dos pontos representados na curva 3 da Figura 4.6. Estes resultados foram gerados pelas experiências acompanhadas por meio do programa Rheoptic 04.

Tabela 4.2 Valores de tempo, intensidade do sinal e pressão para a experiência envolvendo a pressurização das janelas de vidro com a válvula fechada.

Tempo (s)	Intensidade do sinal (V)	Pressão (psi)
22	0,022	1,1
23	0,038	1,1
24	0,039	1,1
25	0,034	1,5
26	0,030	2,8
27	0,031	5,2
28	0,027	7,3
29	0,041	9,4
30	0,033	9,8
31	0,046	11,4
32	0,035	13,1
33	0,040	14,3
34	0,049	15,5
35	0,036	15,5
36	0,038	16,4
37	0,031	17,6
38	0,033	18,4

39	0,026	18,8
40	0,034	18,4

Como descrito, a obtenção dos valores do intercepto e inclinação das curvas de intensidade do sinal em função da pressão exercida nas janelas de vidro foi um procedimento padrão realizado anteriormente ao bombeamento dos polímeros de interesse. Os gráficos mostrados nas Figuras 4.7 são referentes às experiências com válvula fechada para o PS N2560, em que se tem as curvas e as regressões lineares, respectivamente, o mesmo sendo válido para as Figuras 4.8 referentes ao PS M168.

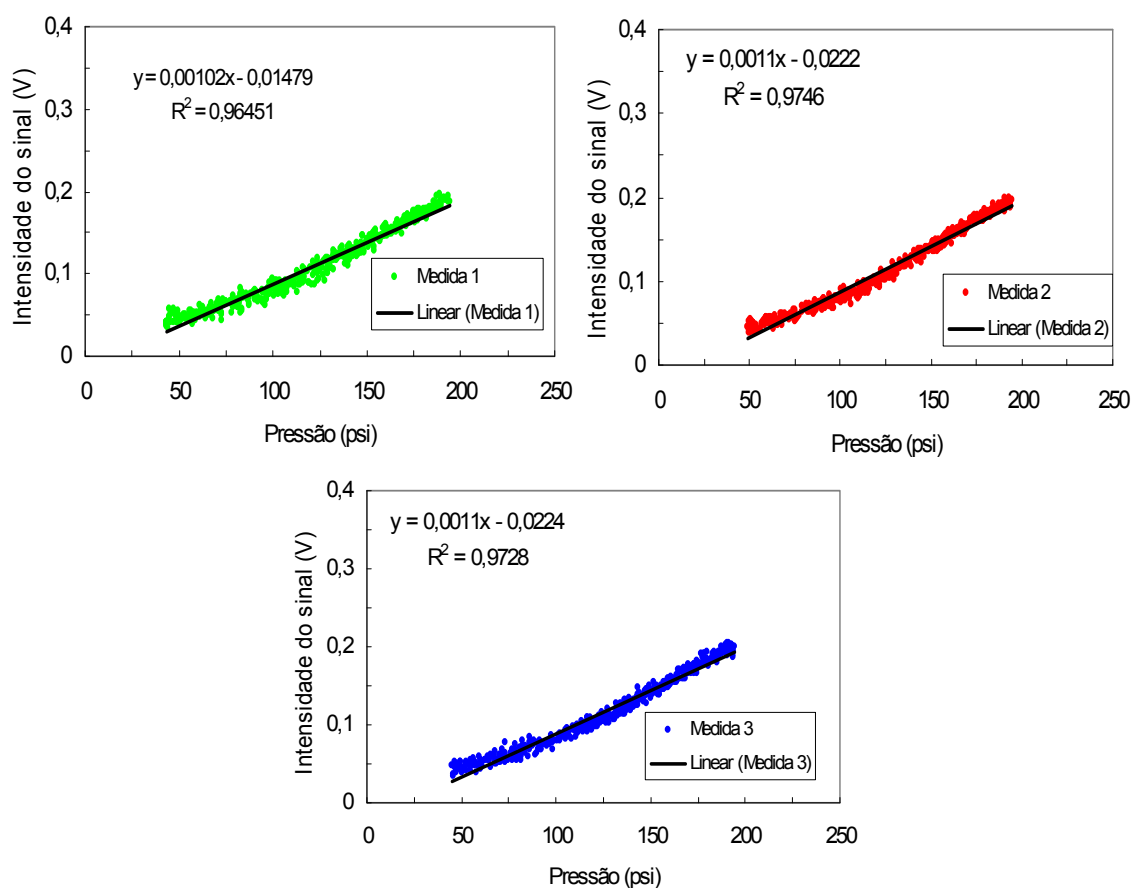


Figura 4.7 Gráficos com a regressão linear a partir de  $P_c$  igual a 45 psi para o PS N2560.

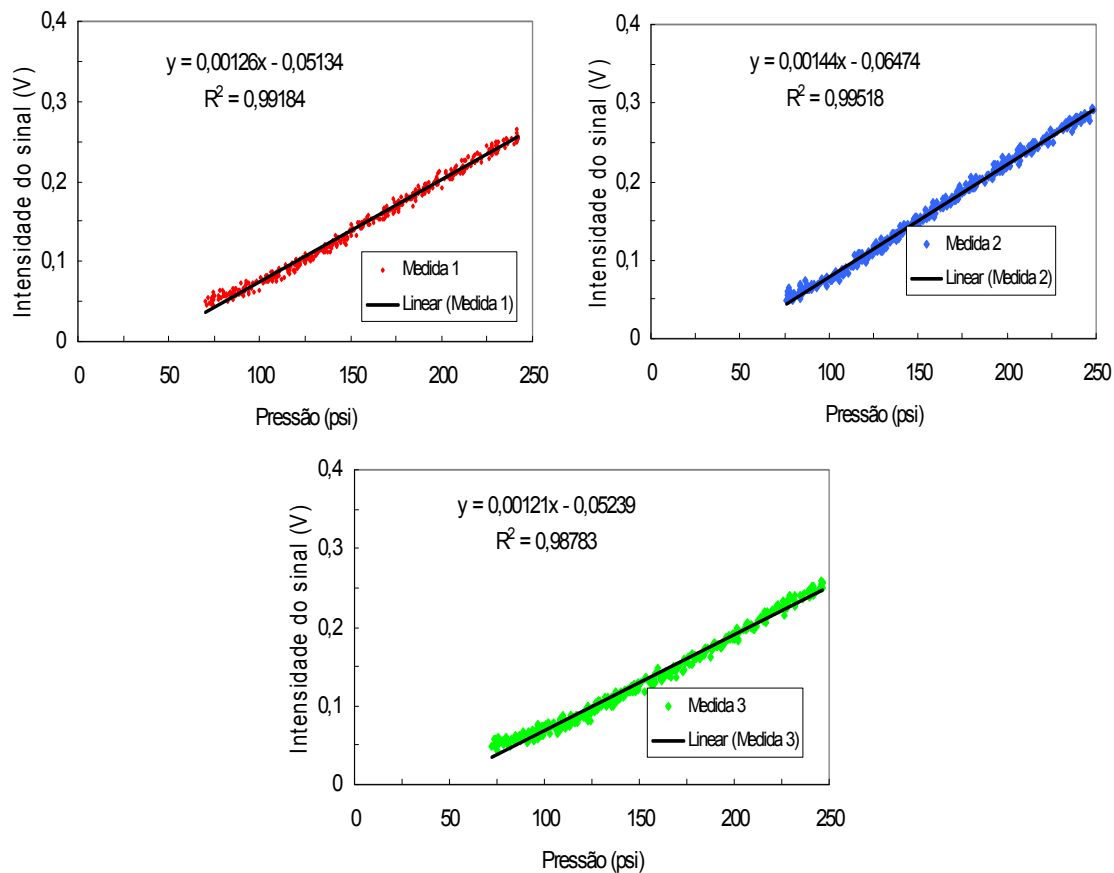


Figura 4.8 Gráficos com a regressão linear a partir de  $P_c$  igual a 75 psi para o PS M168.

As experiências de fluxo envolvendo os polímeros N1841, N2560 e M168, foram realizadas em dias distintos, e por esta razão os valores de  $P_c$  foram um pouco diferentes, pois envolveram uma força de travamento maior ou menor das janelas. Contudo, os valores da inclinação e intercepto das curvas obtidas em dias distintos apresentam valores muito próximos indicando que o comportamento de birrefringência é independente das janelas utilizadas, Além disso, mostra uma boa reprodutibilidade do sistema de detecção.

As curvas de intensidade de radiação do sistema do sistema óptico em função da pressão, para as janelas transparentes foram consideradas as linhas de base para as condições de fluxo.

#### 4.4.2 Influencia da Pressão de Fluxo do Polímero no Sinal Óptico

Alguns comentários acerca da pressão de fluxo do polímero no *slit die* merecem destaque já que ela influencia diretamente na tensão de cisalhamento ao qual o polímero foi submetido e na birrefringência induzida por fluxo.

Sabe-se que o perfil de pressão desenvolvido em uma extrusora mono-rosca pode ser equacionado com certa facilidade e leva em consideração a vazão volumétrica do polímero, a rotação e parâmetros dimensionais da rosca e reológicos do polímero [56]. Fixando algumas destas variáveis e relacionando a vazão volumétrica com a pressão chega-se a curvas características da rosca e da matriz, sendo que as interseções destas curvas são denominados os pontos operacionais da extrusora.

Contudo, em se tratando de uma extrusora dupla rosca, como aquela utilizada para realização deste trabalho, as relações anteriormente apresentadas só seriam válidas se o perfil de rosca fosse formado por elementos de condução positivos e a alimentação do tipo *flood fed*. No presente caso, a alimentação se deu por um alimentador automático (K-Tron) e o perfil de rosca continha elementos de malaxagem e de passo reverso. Assim, o perfil de pressão apresentado durante o processamento do polímero não poderia seguir as mesmas regras utilizadas para extrusoras mono-rosca.

Vale destacar que as taxas de alimentação foram muito baixas de forma que a extrusora trabalhou em um regime de semi-preenchimento dos canais dos filetes (*starved*). Na zona de compressão (ou dosagem), no entanto, os canais dos filetes encontram-se totalmente preenchidos e curvas empíricas de pressão desenvolvida ao longo do perfil da rosca e na matriz em função da distância percorrida pelo polímero poderiam ser traçadas em função da taxa de alimentação, conduzindo a curvas como aquelas apresentadas na Figura 4.9, onde tem-se também a representação da seção final da extrusora com o perfil de rosca utilizado, bem como o cabeçote, a matriz retangular e a válvula. Desta forma, um aumento da taxa de alimentação conduz a um aumento da pressão de fluxo do polímero nesta região em questão. Os picos apresentados na

Figura 4.9 referem-se ao ponto em que a pressão foi medida pelo transdutor. Na prática, no entanto, as curvas de pressão obtidas para as diferentes taxas de alimentação são aquelas mostradas na Figura 4.10. Nota-se que o aumento da taxa de alimentação causa um aumento na pressão exercida pelo polímero no cabeçote, devido a maior quantidade de material que chega até este ponto da extrusora.

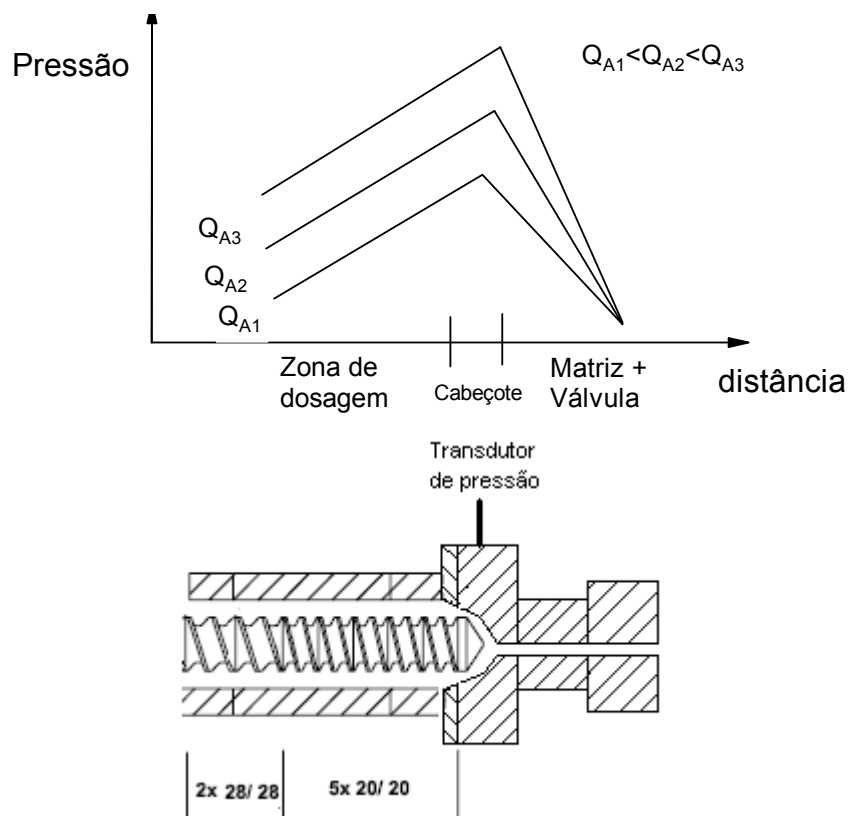


Figura 4.9 Perfis empíricos de pressão desenvolvidos a partir de zona de dosagem para a extrusora dupla rosca em função da taxa de alimentação ( $Q_A$ ).

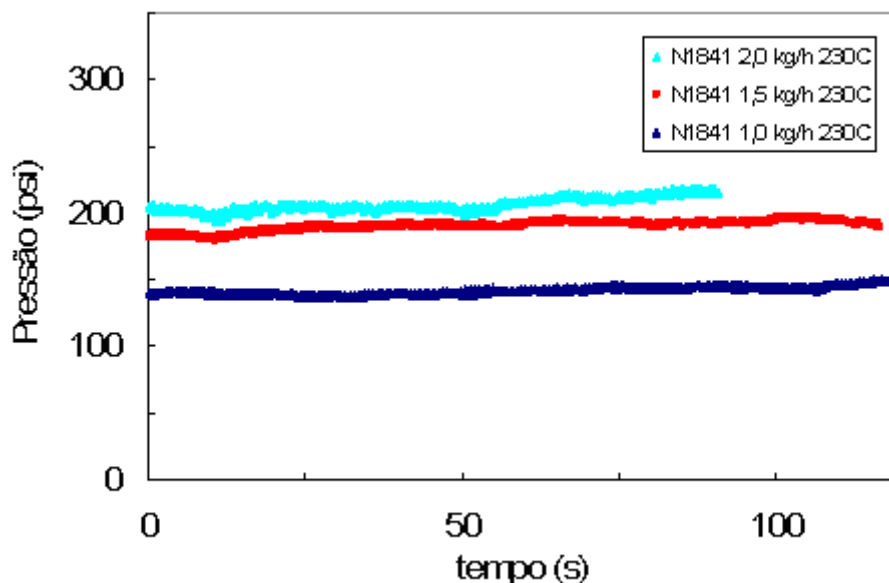


Figura 4.10 Variação da pressão de entrada do polímero no *slit die* com o tempo medido para diferentes taxas de alimentação.

Embora as condições de extrusão do polímero tenham sido aquelas em estado de fluxo estacionário, foram observadas flutuações de pressão de pequenas amplitudes (20 psi em média) para uma dada taxa de alimentação. Vale ressaltar que este fenômeno foi observado para todas as taxas de alimentação utilizadas.

As flutuações de pressão observadas foram atribuídas ao fato de que como as taxas de alimentação utilizadas foram muito baixas, o controle do alimentador fica comprometido, uma vez que este equipamento foi desenvolvido para trabalhar com taxas de alimentação em escala semi-industrial variando de 10 a 40 kg/h. Assim, ao se estabelecer uma taxa de alimentação de 1,0 kg/h foram observadas variações instantâneas de  $1,0 \pm 0,15$  kg. Esta variação afeta a quantidade de material que chega no cabeçote, levando à flutuações de pressão neste ponto da extrusora.

Como o sinal de voltagem do sistema óptico está diretamente relacionado com a pressão de fluxo do polímero, as curvas (Figura 4.11) obtidas simultaneamente aquelas apresentadas na Figura 4.10 possuem aspectos semelhantes, demonstrando a sensibilidade do sistema óptico de

medida de birrefringência de fluxo frente às pequenas flutuações de pressão do fluxo polimérico.

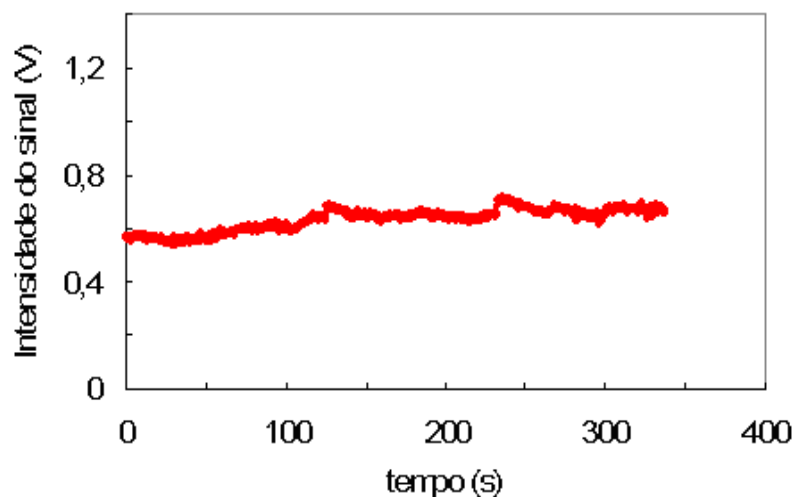


Figura 4.11 Variação do sinal no dispositivo óptico para taxa de alimentação de 1,0 kg/ h em função do tempo de medida obtida simultaneamente aos resultados da Figura 4.10.

Como o sinal do reofotômetro está intimamente relacionado à pressão gerada pelo fluxo polimérico estas duas variáveis foram postas em um mesmo gráfico apresentado na Figura 4.12. Analisando-se este efeito torna-se evidente que as flutuações de pressão do fluxo são imediatamente sentidas pelo sinal do reofotômetro, considerando-se uma faixa de erro.

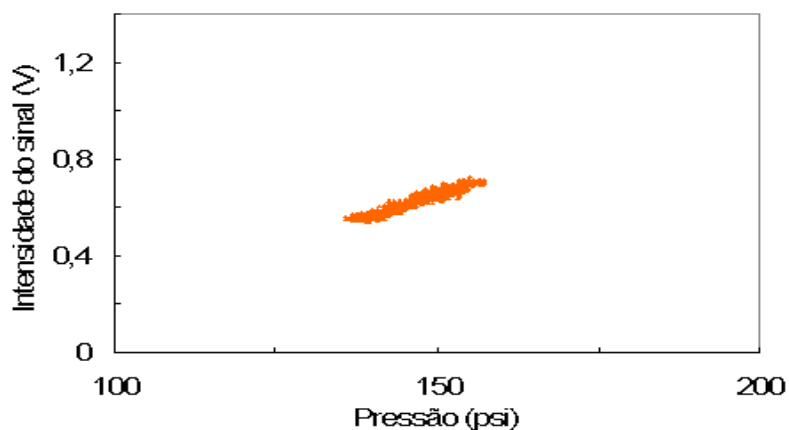


Figura 4.12 Variação da intensidade do sinal no dispositivo óptico como uma função da pressão de fluxo do PS para a taxa de alimentação de 1,0 kg/ h.



#### 4.4.3 Birrefringência Induzida por Fluxo

A partir do momento em que o efeito da variação do OPD das janelas de vidro, gerado por sua deformação devido a passagem do polímero no *slit die*, foi equacionado e subtraído, pôde-se determinar as medidas de birrefringência induzida por fluxo do polímero. Como apresentado, a birrefringência do polímero foi obtida em tempo real durante a extrusão e com isso avaliou-se o grau de orientação das cadeias por meio da passagem destas através da matriz tipo fenda. Além disso, esta propriedade de anisotropia óptica está diretamente relacionada com as tensões ao qual material foi submetido durante o seu processamento através da regra de tensão óptica (*Stress Optical Rule – SOR*). Para tanto os parâmetros operacionais de extrusão (taxa de alimentação e temperatura) sofreram variação para se verificar sua influência na birrefringência do polímero. A obtenção de resultados nas condições de extrusão é importante, pois representa a realidade de processamento ao qual o polímero está sujeito, diferente do que acontece em vários trabalhos apresentados na literatura em que as medidas de birrefringência são realizadas por meio de detectores acoplados a reômetros.

Os resultados aqui apresentados, ainda na forma de intensidade do sinal em função do tempo de medida, exibidos na Figura 4.13 referem-se ao PS N1841 bombeado a diferentes taxas de alimentação e na temperatura de 230 °C. Pode-se notar que há um aumento da intensidade do sinal óptico gerado pelo fluxo polimérico com o aumento da taxa de alimentação, e estes resultados seguem a mesma tendência daquele apresentado na Figura 4.10, uma vez que a quantidade de luz que chega ao detector é dependente do nível de orientação das moléculas, e que está relacionado com a tensão ao qual o polímero foi submetido (neste caso a pressão de entrada no *slit*).

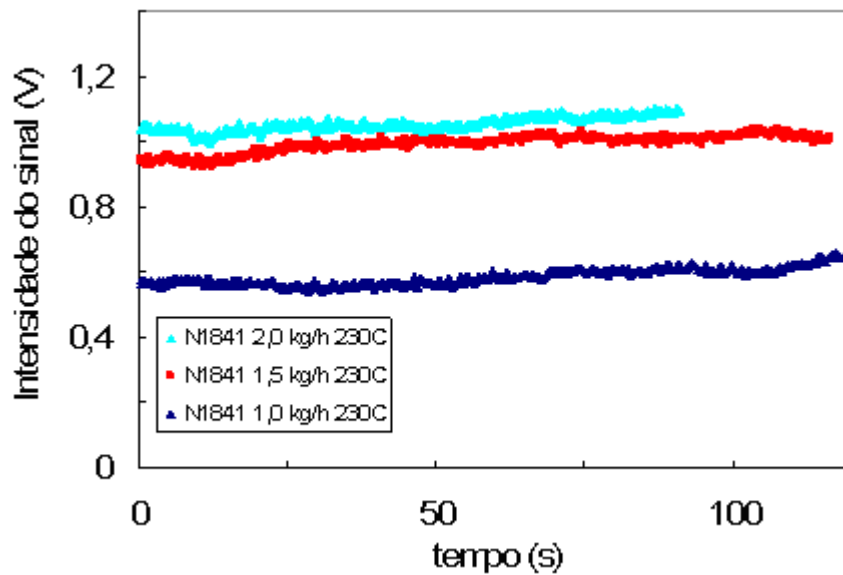


Figura 4.13 Intensidade do sinal no dispositivo óptico para o PS N1841 a diferentes taxas de alimentação.

Os resultados mostrados na Figura 4.13 corroboram com aqueles da Figura 4.10, evidenciando o acompanhamento do sinal do reofotômetro com a pressão de fluxo do polímero. Ao se colocar a intensidade do sinal do reofotômetro como uma função da pressão do fluxo fundido tem-se a Figura 4.14. Neste momento deve-se lembrar que o sinal do reofotômetro é uma intensidade total, que considera os efeitos somados de birrefringência das janelas de vidro e do polímero sob fluxo.

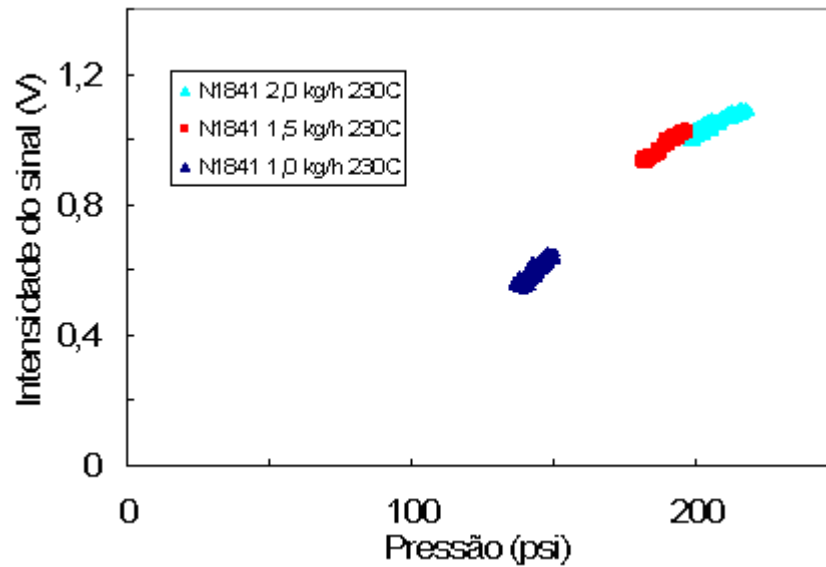


Figura 4.14 Intensidade do sinal no dispositivo óptico obtido para diferentes taxas de alimentação.

A intensidade do reofotômetro então pode ser transformada em diferença de caminho óptico (OPD) e conhecendo-se a espessura da amostra, que neste caso é a espessura da fenda da matriz de extrusão pode-se calcular a birrefringência induzida por fluxo. Assim, com o uso das Equações 3.2b e 3.3 a voltagem normalizada foi calculada, com a aplicação dos valores de  $V_C$  e  $V_P$ , e a seguir o OPD total (Equação 3.4). Desta forma o gráfico da Figura 4.14 pode ser convertido na Figura 4.15 onde são apresentados os valores do  $OPD_T$  em função da pressão de fluxo do PS.

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \arcsen (V_N)^{1/2} \quad 3.2b$$

$$V_N = \frac{V_{lida} - V_C}{V_P - V_C} \quad 3.3$$

$$|OPD_T| = (\pm |OPD_P|) + (\pm |OPD_J|) \quad 3.4$$

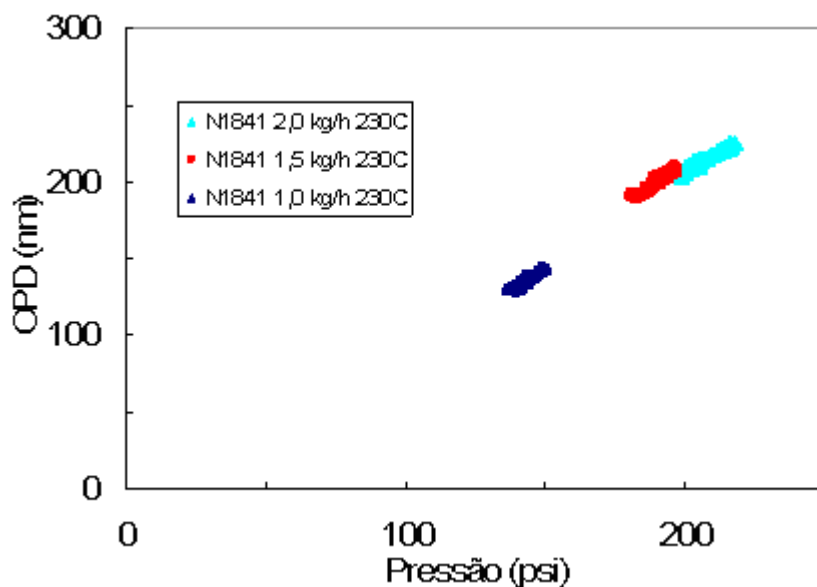


Figura 4.15 Diferença de caminho óptico total (janela + polímero sob fluxo) em função da pressão.

A partir das equações de relação entre pressão e sinal de voltagem, geradas para a condição de pressurização das janelas sem fluxo polimérico, o  $OPD_J$  foi calculado, sendo apresentado na Figura 4.16.

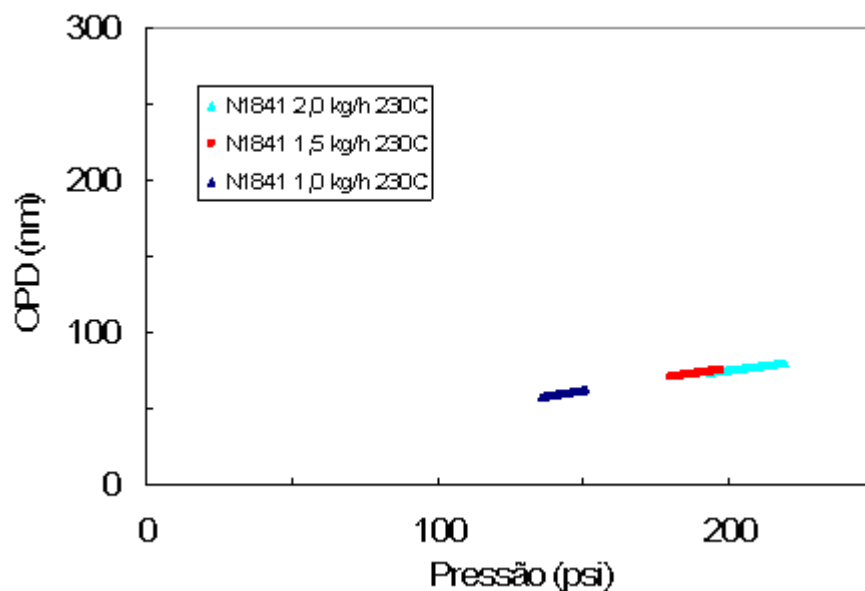


Figura 4.16 Diferença de caminho óptico gerado pelas janelas de vidro durante o fluxo do polímero estimado a partir da aproximação linear mostrado nas Figuras 4.6 a 4.8.

A Figura 4.17 mostra a sobreposição das Figuras 4.15 e 4.16 onde pode-se visualizar a diferença de caminho óptico total medido durante o fluxo polimérico e o estimado da janela transparente. Este último pode ser também interpretado como uma linha de base.

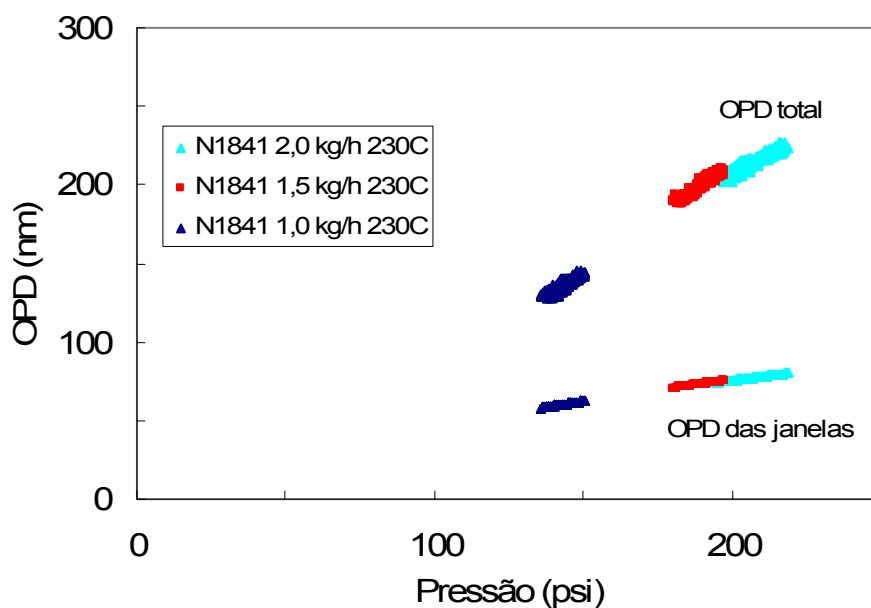


Figura 4.17 Sobreposição da curvas de diferença de caminho óptico total e da janela sob pressão na condição de fluxo polimérico.

Com o uso da equação 3.4 foi possível calcular o valor do OPD de fluxo do polímero sendo a diferença entre o OPD total e o OPD da janela transparente. Este resultado consta na Figura 4.18. Nota-se um aumento do OPD de fluxo do polímero com a pressão de entrada no *slit die*. Este fato é explicado por meio do deslocamento do OPD para regiões que saem do preto (Carta de Cores de Michel-Lévy – Figura 2.5) quando não há fluxo polimérico para regiões mais claras à medida que o polímero flui através da matriz com maior pressão.

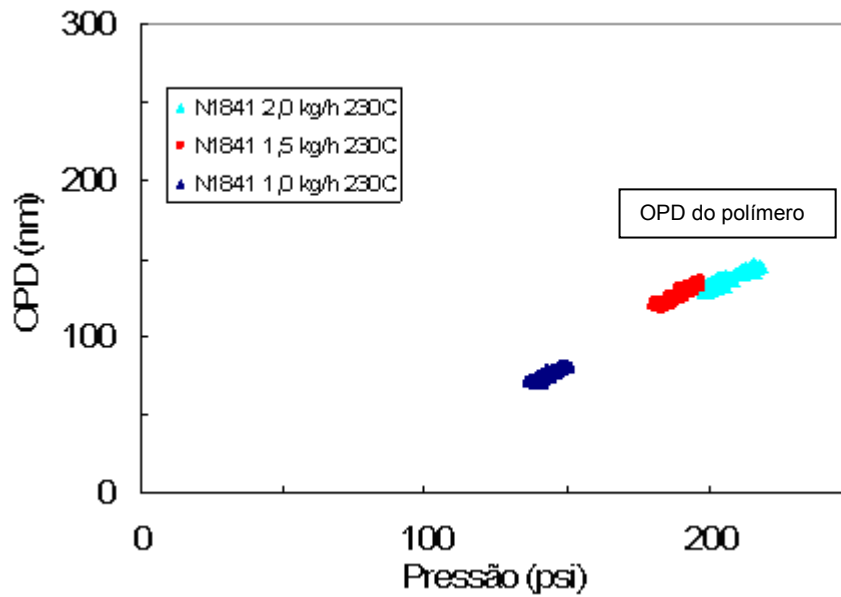


Figura 4.18 Diferença de caminho óptico do polímero sob fluxo a diferentes taxas de alimentação.

Finalmente, conhecendo-se a espessura da amostra (espessura da fenda da matriz) o OPD de fluxo pôde ser convertido em birrefringência de fluxo empregando-se a equação 2.5, a Figura 4.19 exhibe este resultado.

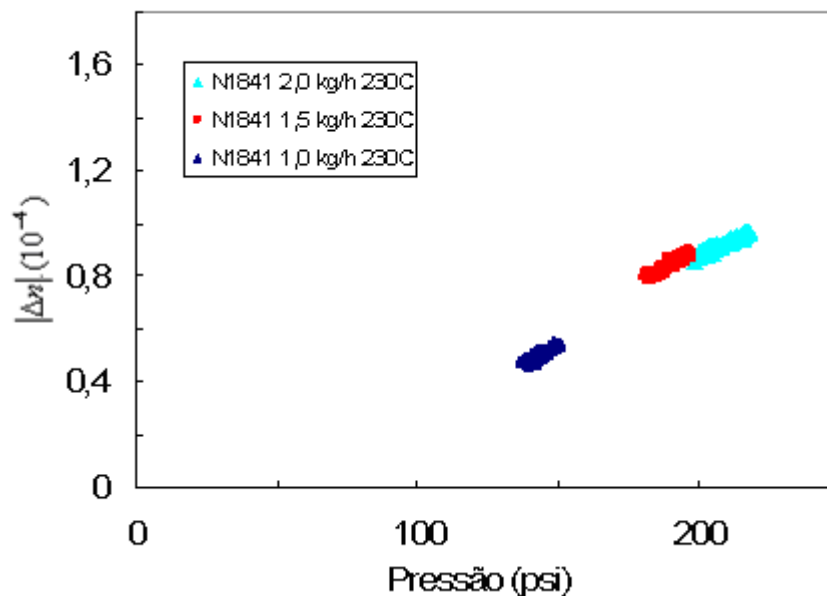


Figura 4.19 Birrefringência de fluxo do PS N1841 a diferentes taxas de alimentação para a temperatura de extrusão de 230 °C.

As Figuras 4.15 a 4.19 mostram os resultados em etapas e ilustram uma seqüência para obtenção da birrefringência de fluxo. Contudo, na prática todas estas etapas são aplicadas em tempo real obtendo-se a birrefringência de fluxo durante a extrusão. A Figura 4.20 mostra o painel frontal do programa Rheoptic 03v04 que desempenha todas estas funções. É possível visualizar as intensidades de voltagem normalizadas (curvas em vermelho e branco), a birrefringência de fluxo (curva em amarelo), as flutuações de pressão com o tempo de medida (curva em azul claro), bem como as diferenças de caminho óptico total (verde claro), das janelas transparentes (rosa) e do polímero sob fluxo (roxo).

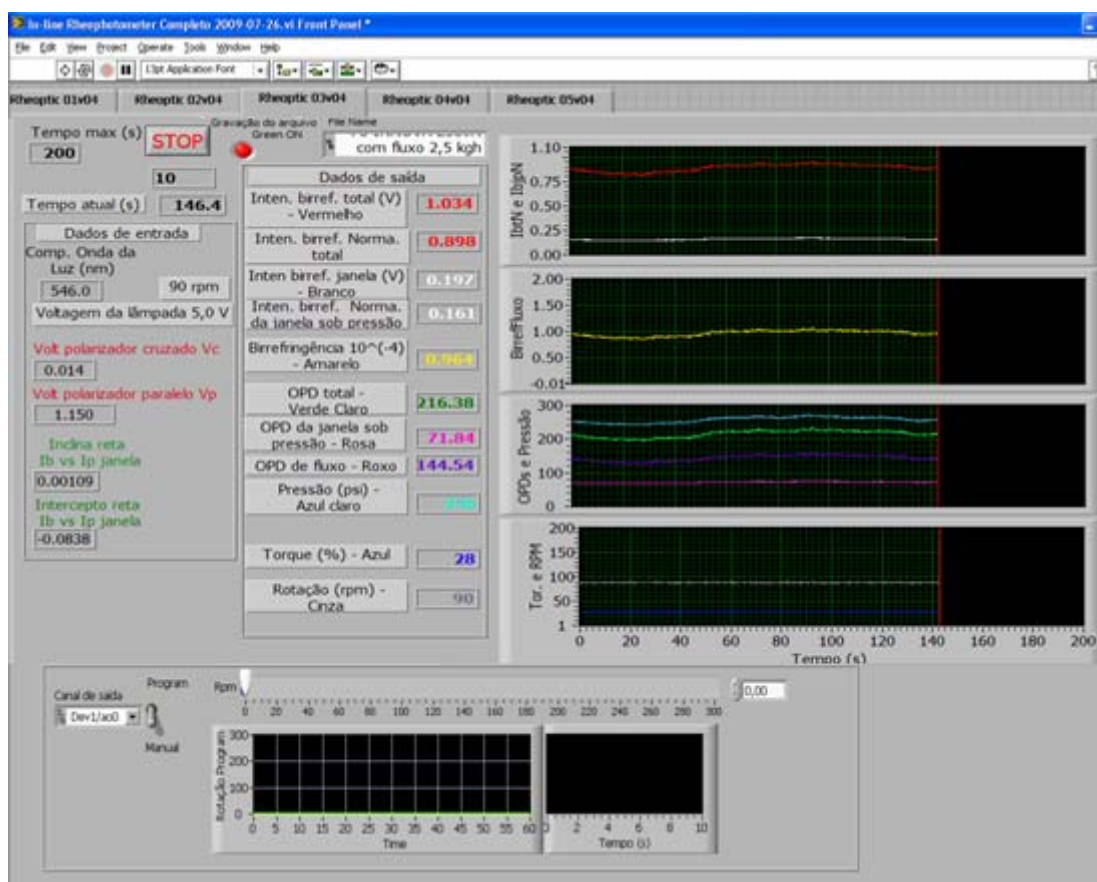


Figura 4.20 Painel frontal do Programa Rheoptic 03v04, em que são mostrados os parâmetros operacionais, a birrefringência de fluxo (curva em amarelo) medida em tempo real, entre outras informações.

Neste trabalho as medidas de birrefringência foram realizadas no plano 1-3, na direção 2. O plano 1-3 compreende os eixos da componente principal da velocidade e aquele denominado neutro, de forma que a diferença de caminho óptico é a soma de todas as heterogeneidades dos campos de tensão aplicados. Assim, os resultados de birrefringência que são apresentados são valores médios resultantes da soma de todos os campos de tensão, embora a maior influência na orientação das cadeias seja aquela proveniente das tensões de cisalhamento devido às forças de adesão entre as moléculas do polímero e a parede no *slit die*.

Na Figura 4.19, são mostrados os resultados da birrefringência induzida por fluxo para o PS N1841 processado a 230 °C, cujas diferentes pressões apresentadas no gráfico foram alcançadas devido a variações na taxa de alimentação do polímero (para cada taxa de alimentação foram realizadas três coletas de dados). Nota-se que aumentando a pressão de entrada do polímero na matriz tipo fenda tem-se um aumento da birrefringência do material. Este resultado é devido à maior orientação das cadeias na direção de fluxo, bem como à densificação do polímero com conseqüente aumento do número de cadeias por volume unitário.

Vale destacar que a birrefringência pode assumir valores positivos ou negativos, que irá depender da magnitude dos valores dos índices de refração, sendo a estrutura química do polímero o fator determinante na definição deste sinal. Poliolefinas como PE e PP apresentam valores positivos de birrefringência enquanto o PS possui birrefringência negativa [11, 12]. Isso se deve a presença e posicionamento do grupo fenila em relação à cadeia principal. Este grupo encontra-se em uma posição perpendicular ao esqueleto da cadeia principal e seus movimentos conformacionais são restringidos devido a efeitos estéricos envolvendo repulsões eletrônicas dos átomos de hidrogênio e carbono nas posições *orto* e os átomos de hidrogênio dos grupos CH<sub>2</sub> da cadeia principal [72]. Estes efeitos podem levar as cadeias poliméricas assumirem posições rígidas mesmo em altas temperaturas. De forma simplificada a unidade de repetição do PS e os componentes tensoriais do índice de refração são representados na Figura 4.21. A polarizabilidade do



grupo fenila é elevada em função da presença das ligações pi deslocalizadas, e a interação com a luz polarizada com os elétrons desta ligação é intensa, fazendo com que a radiação que se propaga na direção 3 tenha uma velocidade menor do que aquela que se propaga na direção 1 da cadeia principal. Isso faz com que o índice de refração na direção 1 seja menor do que aquele na direção 3, levando a valores negativos de birrefringência. Para simplificar a visualização e análise, os resultados de birrefringência do PS têm sido apresentados em módulo pela grande maioria dos autores que estudam o tema [10, 11, 12, 37, 44, 47].

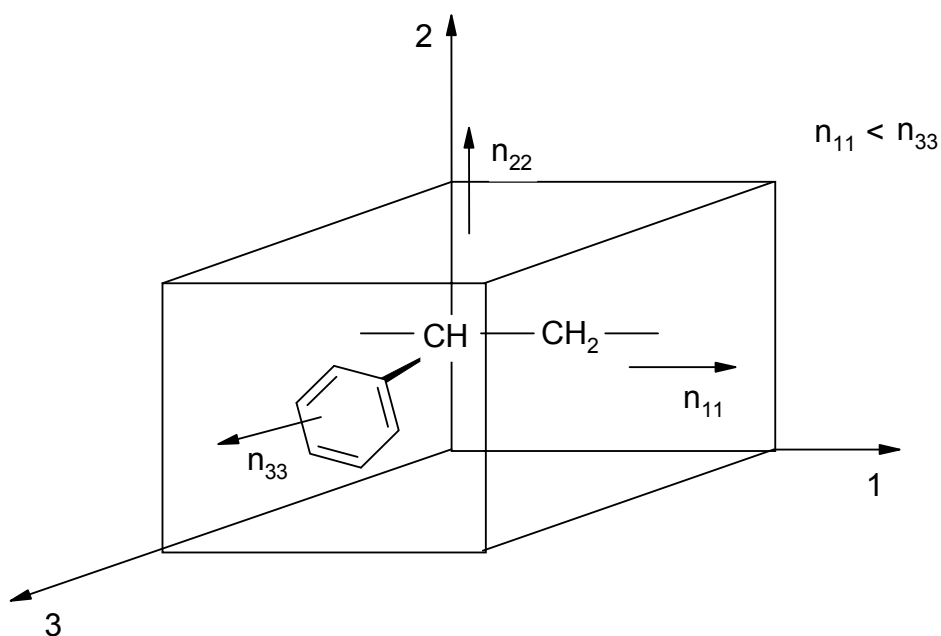


Figura 4.21 Índices de refração ao longo das direções 1, 2 e 3 e a estrutura química do PS.

Na Figura 4.22 são exibidos os resultados de birrefringência induzida por fluxo para o N1841 a temperaturas de 230, 250 e 270 °C. Com o aumento da temperatura, tem-se um aumento do volume livre no polímero e dos movimentos aleatórios das moléculas, diminuindo as interações intermoleculares, a fricção interna entre as cadeias e as paredes da matriz levando a uma maior relaxação de tensão o que reduz a orientação e diminui a birrefringência. A partir destes resultados uma análise quantitativa simplificada

pode ser realizada mostrando que um aumento de temperatura de 40 °C causa uma diminuição de aproximadamente 6 vezes na orientação de fluxo das moléculas.

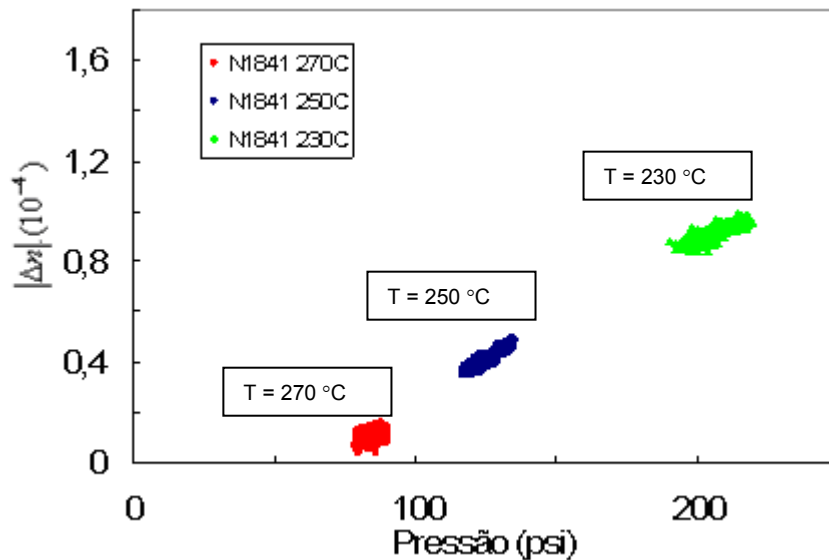


Figura 4.22 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no *slit die* para o polímero processado a diferentes temperaturas e vazão constante ( $Q = 2,0 \text{ kg/h}$ ).

Aumentando a temperatura tem-se a redução da viscosidade do polímero gerando uma redução da pressão na matriz diminuindo a orientação temporária das cadeias e conseqüentemente reduzindo a birrefringência de fluxo. Portanto, a pressão de fluxo, ou tensão de cisalhamento gerado pelo gradiente de pressão, é um fator preponderante para se determinar o nível de orientação das cadeias poliméricas.

Contudo, o efeito do aumento temperatura e queda de orientação de fluxo das cadeias, pode ser compensado com o aumento da taxa de alimentação (Figura 4.23 a), b) e c)) (foram considerados os valores médios de birrefringência e pressão na apresentação destes resultados. No Apêndice E são mostrados os mesmos resultados sem considerar as médias).

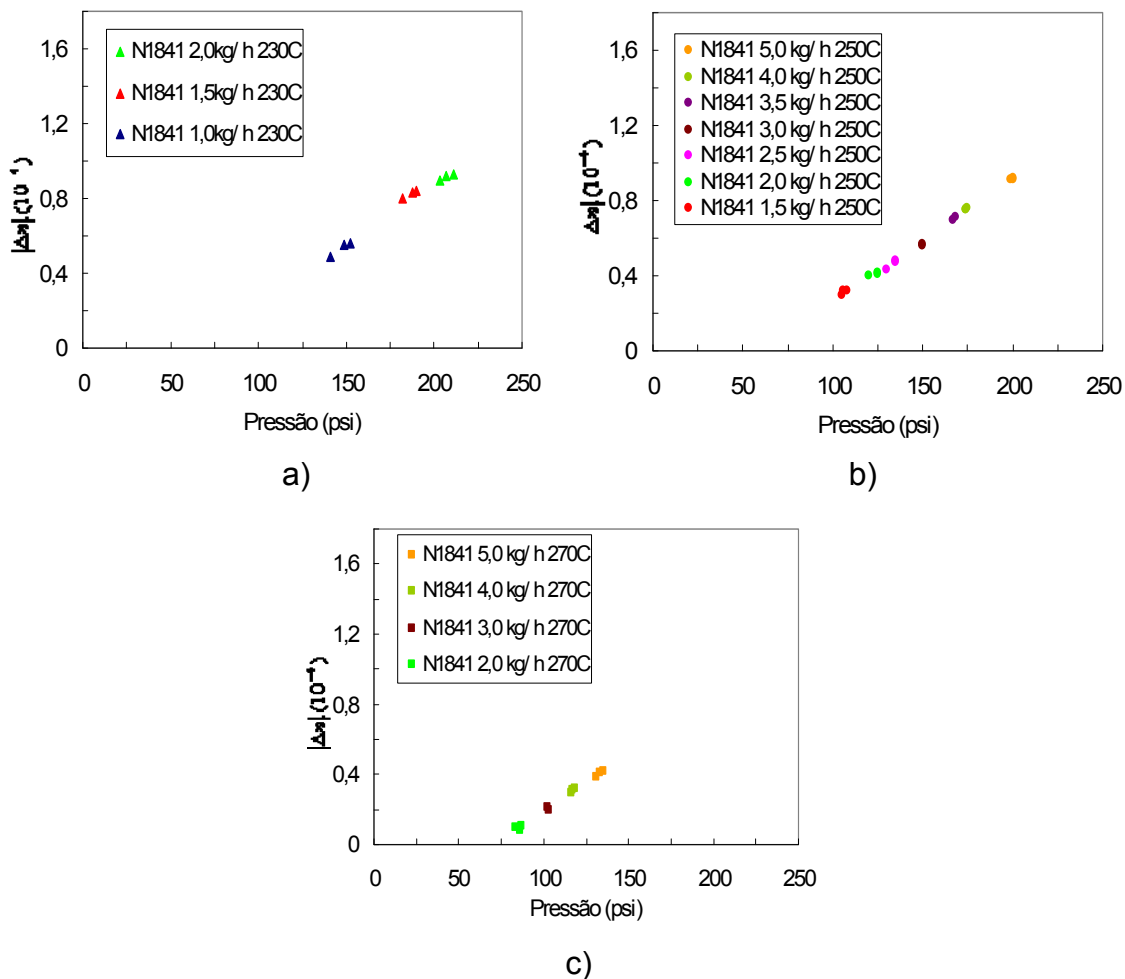


Figura 4.23 Birrefringência induzida por fluxo do PS N1841 processado a diferentes temperaturas e taxas de alimentação a) 230 °C; b) 250 °C e c) 270 °C.

O aumento da taxa de alimentação faz com que ocorra uma densificação da massa polimérica, ou um aumento estatístico dos segmentos de cadeia passíveis de orientação, na região do *slit* e com isso os efeitos causados pelo aumento da temperatura são minimizados. Assim, considerando os resultados mostrados na figura anterior, ao se aumentar a temperatura de 230 para 250 e 270 °C, faz-se necessário que o polímero seja bombeado a uma taxa de 1,0, 2,0 e 5,0 kg/h, para as respectivas temperaturas, a fim de se atingir os mesmos valores de birrefringência. Novamente destaque-se o fato de que nas condições descritas anteriormente as pressões de entrada do polímero são muito

próximas para as diferentes temperaturas mostrando o efeito majoritário da pressão na orientação.

Os mesmos efeitos e explicações descritos anteriormente para o N1841 são válidos para os polímeros N2560 e M168, cujos resultados são exibidos nas Figuras 4.24 e 4.25.

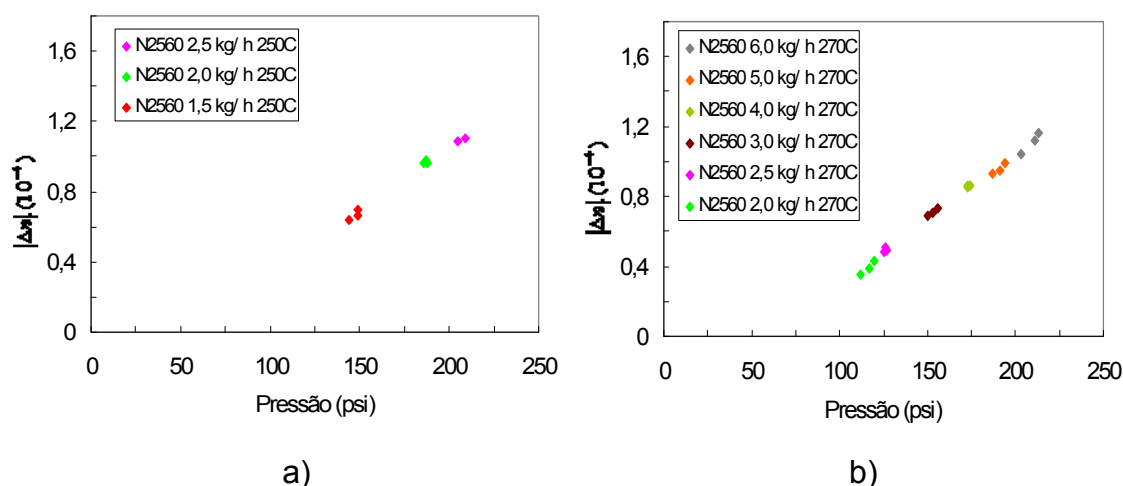


Figura 4.24 Birrefringência induzida por fluxo para o PS N2560 a diferentes taxas de alimentação nas temperaturas de a) 250 °C e b) 270 °C.

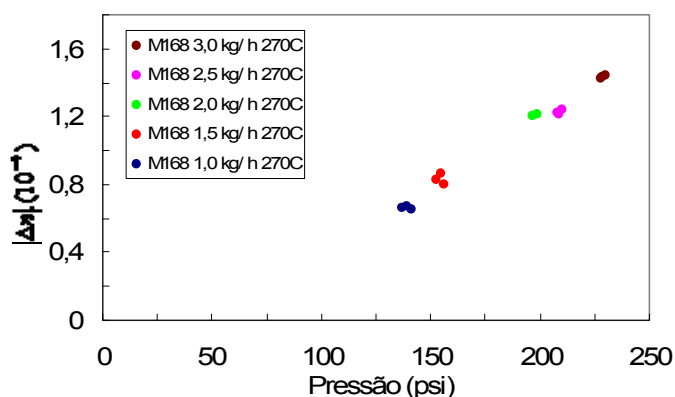


Figura 4.25 Birrefringência induzida por fluxo para o PS M168 a diferentes taxas de alimentação a 270 °C.

Sabe-se que em condições quiescentes e quando as moléculas poliméricas possuem conformações aleatórias o efeito de dupla refração gerado pela passagem de radiação polarizada através de uma unidade de

repetição é anulada pela presença da unidade de repetição seguinte, devido a probabilidade do eixo óptico de um mero estar em posição oposta ao eixo óptico do mero seguinte. Este fenômeno pode ser considerado análogo àquele que ocorre quando a luz polarizada atravessa uma mistura racêmica [4]. Porém no estudo desenvolvido o polímero encontrava-se sujeito a um campo de tensão gerado pelo gradiente de pressão, por meio de sua passagem pelo *slit die*. Este campo de tensão causa mudanças da conformação das cadeias, alinhando alguns de seus segmentos na direção de fluxo gerando o fenômeno de birrefringência que foi observado e seus valores medidos. Contudo deve-se considerar um outro fenômeno que está relacionado com a viscoelasticidade do polímero, que é a relaxação de tensões. Durante a passagem do polímero pelo *slit* uma parcela das tensões aplicadas é aliviada e segmentos das cadeias que estavam orientados voltam a assumir conformações aleatórias. Estudos envolvendo a relaxação de tensões durante a passagem do polímero por uma matriz mostram que, quando maior o comprimento da matriz menor é o efeito de recuperação elástica, na forma de primeira diferença de tensões normais (inchamento do extrudado) após sua saída da extrusora [31]. Embora não se tenham realizado medidas de birrefringência com matrizes tipo fenda com comprimentos variados, acredita-se que aquele utilizado possui um comprimento longo o suficiente para que houvesse uma recuperação elástica acentuada do polímero.

Acredita-se que para baixos campos de tensão, devido a baixas pressões de entrada do polímero no *slit die* as cadeias não conseguem ter uma orientação, e conseqüentemente uma birrefringência de fluxo, alta o suficiente para que possa ser medida por meio do dispositivo óptico de medida de birrefringência, além disso, os fenômenos de relaxação são predominantes de forma que diminuem a capacidade de alinhamento das cadeias, contribuindo também para a diminuição do efeito de birrefringência a limites que não foram detectados pelo sistema óptico.

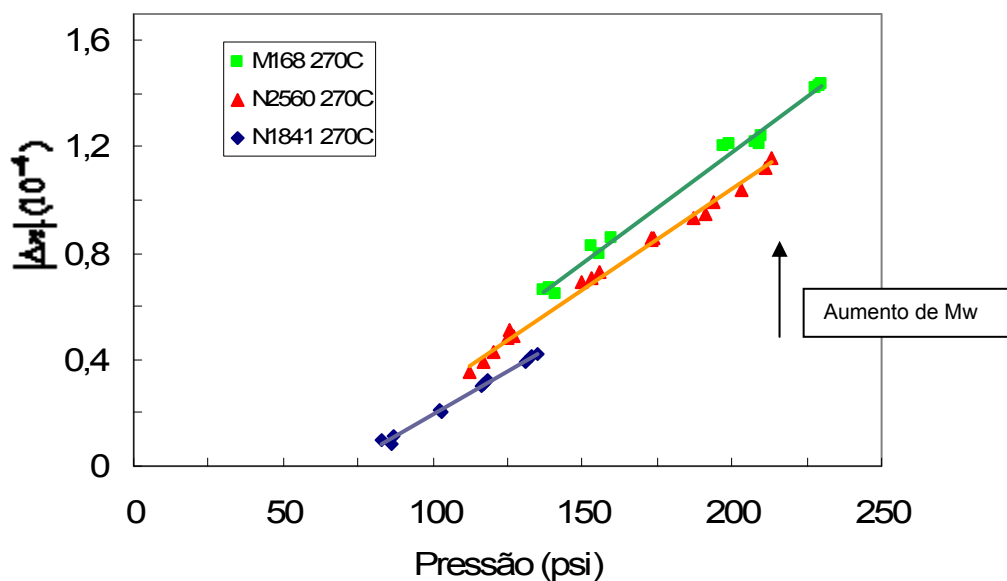


Figura 4.26 Birrefringência induzida por fluxo para diferentes PS processados na mesma temperatura.

Uma outra avaliação a ser feita relaciona-se a influência da massa molar dos polímeros utilizados para a determinação da birrefringência de fluxo (Figura 4.26). Estes polímeros apresentam a mesma polidispersividade, ou a mesma distribuição de tamanhos de cadeia (Tabela 3.2), mas possuem valores de massas molares ponderais médias diferentes. Assim para uma mesma pressão de entrada na matriz tipo fenda, o PS M168, pelo fato de apresentar a maior  $M_w$  possui o mais alto valor de birrefringência, enquanto o N1841 de menor  $M_w$  apresenta a menor birrefringência e o N2560 encontra-se em uma situação intermediária. Estes resultados podem ser interpretados de forma análoga aqueles apresentados para a viscosidade do fundido. O PS M168 é o polímero que apresenta maior viscosidade entre os estudados, assim tanto os enrosocos temporários quanto as interações inter-moleculares contribuem para o aumento da viscosidade com o aumento da massa molar. Com o aumento dos enrosocos temporários alguns segmentos são tensionados na direção de fluxo contribuindo para a orientação das cadeias. Além disso, para cadeias maiores as interações entre moléculas ou entre segmentos de uma mesma molécula são mais efetivas podendo contribuir para a orientação.

Devido aos campos de tensão aos quais os polímeros são submetidos durante o fluxo, existem diferentes comportamentos de alívio deste esforço para materiais com diferentes massas molares. Polímeros com elevada massa molar ponderal, possuem maior volume hidrodinâmico. Assim, este material acumula tensões de cisalhamento por tempos maiores, ou seja, possui menor capacidade de alívio do esforço. Desta forma, este polímero sob fluxo apresenta uma orientação temporária elevada se refletindo em uma maior birrefringência de fluxo. A discussão dada é utilizada para interpretação dos resultados apresentados na Figura 4.26.

Além disso, os campos de tensão ao qual o polímero é submetido existem duas possibilidades de orientação das cadeias: a orientação intramolecular e a orientação intermolecular. A primeira orientação sempre existe na estrutura molecular, pois depende apenas das variações dos ângulos e distâncias de ligação entre os átomos. Já a orientação intermolecular depende do alinhamento de segmentos das moléculas. Este último caso é dependente das mudanças conformacionais das moléculas que por sua vez, depende da distância entre elas. Acredita-se que o M168 apresente uma orientação maior do que os outros polímeros testados, já que a partir das considerações anteriores, durante o seu fluxo ele apresenta uma maior viscosidade, cuja fricção interna poderia facilitar a orientação e, além disso, as distâncias inter-moleculares devem ser menores restringindo as mudanças conformacionais sob fluxo, contribuindo para a orientação das cadeias. Alguns autores trabalhando com polímeros no estado fundido [11] ou em solução [73] chegaram aos mesmos resultados que aqueles aqui apresentados. Assim, pode-se concluir que quanto maior a massa molar do polímero maior a capacidade de orientação de suas cadeias a uma dada pressão, dentro das condições aqui estudadas.

Em polímeros com elevada massa molar, a birrefringência induzida por fluxo será maior para mesmas condições de temperatura e pressão pois as cadeias se orientam em maior intensidade.

#### 4.4.4 Potencialidades de Aplicações do Dispositivo Óptico

Com o desenvolvimento do dispositivo óptico proposto neste trabalho podem ser apontadas algumas aplicações potenciais. Embora o dispositivo tenha sido aplicado para a obtenção em tempo real da birrefringência de fluxo para o PS, ele pode ser utilizado para realização de medidas de propriedades ópticas de outros polímeros como PP, PC, PET, PE, PMMA, entre outros, desde que realizados os ajustes necessários para medidas nos intervalos de diferença de caminho óptico de cada polímero.

Os níveis de tensões aplicadas ao material durante seu processamento se refletem nos sinais ópticos de birrefringência. Portanto, conhecendo a birrefringência de fluxo, tem-se a tensão aplicada ao material.

Em algumas aplicações envolvendo polímeros extrudados na forma de placas, o controle de tensões residuais, que podem ser acessadas por medidas de birrefringência, é de extrema importância. Neste caso podem ser citadas as placas de PC usadas na fabricação de janelas de segurança e de aviões. Assim, durante o processamento do material seguido de resfriamento, a birrefringência pode ser acompanhada na linha de produção, tornando possível qualquer ajuste dos parâmetros operacionais para manter as peças obtidas dentro do controle de qualidade exigido.



## 5 CONCLUSÕES

Foi construído pela primeira vez um dispositivo óptico, de montagem mais simples do que aqueles apresentados na literatura, capaz de realizar medidas quantitativas de birrefringência de fluxo em tempo real durante a extrusão.

Embora em trabalhos apresentados na literatura a anisotropia óptica das janelas transparentes tenha sido negligenciada, foi verificado que os valores correspondem a aproximadamente 20% do valor total do OPD medido. Assim neste trabalho tal fato foi considerado, sendo descontado em tempo real durante as medidas.

A metodologia de aferição do detector, por meio do uso de placas de PC com OPD conhecidos, permite a conversão da intensidade de luz transmitida em birrefringência de fluxo do polímero, de forma bastante satisfatória, tendo sido verificado por meio dos resultados gerados pelo dispositivo óptico e aqueles relacionados com a curva teórica de sinal normalizado e diferença de caminho óptico.

Com o aumento da temperatura do fundido observa-se uma redução no valor da birrefringência de fluxo devido à uma relaxação conformacional das cadeias poliméricas durante o fluxo e conseqüente redução (relaxação) da orientação

Aumento da taxa de alimentação conduz a um aumento na pressão do fluxo do polímero, o que aumenta a orientação e a birrefringência de fluxo.

Aumento da massa molar do polímero aumenta a capacidade de orientação das cadeias aumentando a birrefringência de fluxo.

Utilizando o dispositivo óptico obteve-se valores mínimos de birrefringência da ordem de  $0,08 \cdot 10^{-4}$  (para o PS N1841 a 270 °C), e valores máximos de  $1,44 \cdot 10^{-4}$  (para o PS M168 a 270 °C), valores próximos aos apresentados pela literatura, em condições semelhantes de fluxo, mostrando a robustez e capacidade de realização de medidas do equipamento desenvolvido.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar uma fonte de radiação monocromática como laser ou LED para melhorar a medida quantitativa da birrefringência.

Desenvolver uma matriz tipo fenda que permita o acoplamento de transdutores de pressão para medida da tensão de cisalhamento na parede do matriz tipo de fenda para se calcular o coeficiente de tensão óptica do polímero.

Aprimorar o sistema de detecção no sentido de realização de substituições mais rápidas de itens danificados, como as janelas transparentes.

Calcular o coeficiente de tensão óptico, para polímeros sob fluxo, a partir das informações de tensão de cisalhamento na parede da matriz tipo fenda.

Aplicar o sistema desenvolvido para estudos de birrefringência induzida por fluxo em blendas e compósitos poliméricos.

Desenvolver metodologia para medidas em condição de fluxo transiente, tendo a perspectiva de realização de estudos envolvendo o acompanhamento de relaxação de tensões de polímeros extrudados.

Variar as propriedades reológicas do PS em função da degradação controlada e buscar correlações entre a massa molar do polímero sob fluxo e o sinal de birrefringência.

Desenvolver novos tipos de matrizes, ou câmaras de fluxo, para realização de medidas de birrefringência de polímeros em solução.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HECHT, E. **Óptica**, 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.
- 2 CARLIN, N. et. al. Birrefringência em placas de onda e atividade óptica de uma solução de açúcar, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 349-355, 2005.
- 3 FENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics**, 4<sup>th</sup>. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- 4 MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**, 1<sup>st</sup>. ed. London: Elsevier Science Publishers, 1986.
- 5 MARTYN, M. T.; NAKASON, C.; COATES, P. D. Stress measurements for contraction flows of viscoelastic polymer melts. **Journal of Non-newtonian Fluids Mechanics**, v. 91, p. 123-142, 2000.
- 6 SUBRAMANIAN, R.; PICOT, J. J. C. A rheo-optical analysis of converging wedge flow for estimation of stress-optical coefficient. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 9, p. 1196-1202, 1996.
- 7 Leitz Tilting Compesator B, Instructions and Tables, Germany.
- 8 TAGAYA, A. et. al. Zero-birefringence optical polymers. **Macromolecules**, v. 39, 3019-3023, 2006.
- 9 CHASSAPIS D.; BALOUKTSIS, A.; KARAPANTSIOS, T. D. Flow birefringence of temporary polymer network. **European Polymer Journal**, v. 38, 1071-1078 p., 2002.
- 10 Janeschitz-Kriegl H. **Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence**.

Berlin: Springer-Verlag, 1983.

- 11 WALES, J. L. S. **The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts**. Rotterdam, Delft University Press, 1976.
- 12 HOPPLER, H. U.; DINKEL, A.; TOMKA, I. Rheo-optical investigation of polystyrene melt. **Polymer**, v. 36, n. 20, 3809-3817, 1995.
- 13 POTASCHINI, B. B. **Birrefringência óptica induzida por deformação uniaxial no elastômero copolímero PU/ PBDO**. Dissertação, Instituto de Física (USP). São Paulo, 2003.
- 14 SOUZA, F. L.; AMARAL, C. A. Fotoelasticidade automatizada utilizando luz polarizada elíptica. **Horizonte Científico**, v. 1, n. 7, 2007. Revista Eletrônica, disponível em [www.horizontecientifico.propp.ufu.br](http://www.horizontecientifico.propp.ufu.br)
- 15 PAWLAK, A.; GALESKI, A. Determination of stresses around beads in stressed epoxy resin by photoelasticity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, 1436-1444, 2002.
- 16 STEIN, R. S.; FINKELSTEIN, R. S. Optical properties of polymers. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 24, 207-234, 1973.
- 17 INOUE, T.; MATSUI, H.; OSAKI, K. Molecular origin of viscoelasticity and chain orientation of glass polymer. **Rheologica Acta**, v. 36, 239-244, 1997.
- 18 FOUDA, I. M. Evolution of the form birefringence and other structural parameters due to thermal annealing for nylon 6 fibers. **Journal of Polymer Research**, v. 9, 37-44, 2002.

- 19 HSU, G.- H. et al. Effect of pre-melting time on crystallization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Research**, v. 13, 361-368, 2006.
- 20 YAMADA, K. et al. Isotacticity dependence of spherulitic morphology of isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 39, n. 22, 5327-5333, 1998.
- 21 MARENTETTE, J. M.; BROWN, G. R. Polymer spherulites I. birefringence and morphology. **Journal Chemical Education**, v. 70, n. 6, 435-439, 1993.
- 23 MARENTETTE, J. M.; BROWN, G. R. Polymer spherulites II. crystallization kinetics. **Journal Chemical Education**, v. 70, n. 7, 539-542, 1993.
- 23 CHAARI, F. et al. Investigation of the crystallization of m(LLDPE) under shear flow using rheo-optical techniques. **Polymer**, v. 47, 1689-1695, 2006.
- 24 YUN, J. H.; KUBOYAMA, K.; OUGIZAWA, T. High birefringence of poly(trimethylene terephthalate) spherulite. **Polymer**, v. 47, 1715-1721, 2006.
- 25 LANGOUCH, F. Orientation development during shear flow-induced crystallization of i-PP. **Macromolecules**, v. 39, 2568-2573, 2006.
- 26 PRICEI, A. D.; SCHWARTZ, D. K. Anchoring of a nematic liquid crystal on a wettability gradient. **Langmuir**, v. 22, 9753-9759, 2006.
- 27 NAM, J.; FUKAI, T.; KYU, T. Melting and recrystallization during mesophase transitions of thermotropic liquid crystalline polymer. **Macromolecules**, v. 24, 6250-6253, 1991.

- 28 HUNKELER , D.; NGUYEN, T. Q.; KAUSCH, H. H. Polymer solutions under elongational flow: 1. birrefringence characterization of transient and stagnation point elongational flows. **Polymer**, v. 37, n. 19, 4257-4269, 1996.
- 29 YANG, I-K.; LIN, T.C. Flow birefringence of poly(n-hexyl isocyanate) solutions. **Journal of Polymer Research**, v. 4, n. 1, 33-40, 1997.
- 30 ROBERT, L.; VERGNES, B.; DEMAY, Y. Flow birefringence study of the stick-slip instability during extrusion of high-density polyethylenes. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 112, 27-42, 2003.
- 31 DEALY, J. M.; WISSBURN, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing**. London, Chapman e Hall, 1995.
- 32 BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos. 2ª ed.** São Carlos, EdUFSCar, 2005.
- 33 KULKARNI, A.; KHARCHENKO, S.; KANNAN, R. M. Rheo-optical measurements of the first and third normal stress of homopolymer poly(vinyl methyl ether) metl. **Rheologica Acta**, v. 45, 951-958, 2006.
- 34 HASSEL, D. G. et al. An experimental evaluation of the formation of an instability in monodisperse and polydisperse polystyrenes. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 157, 1-14, 2009.
- 35 HASSEL, D. G.; MACKLEY, M. R. An experimental evaluation of the behaviour of monodisperse and polydisperse polystyrenes in cross-slot flow. **Rheologica Acta**, v. 48, 543-550, 2009.
- 36 MARTY, M. T. et al. Imaging and analysis of wave type interfacial



- instability in the co-extrusion of low-density polyethylene melts. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 156, 150-164, 2009.
- 37 COMBEAUD, C.; DEMAY, Y.; VERGNES, B. Experimental study of the volume defects in polystyrene extrusion. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 121, 175-185, 2004.
- 38 SOULAGES, J. et al. Lubricated optical rheometer for the study of two-dimensional complex flows of polymer melts. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 150, 43-55, 2008.
- 39 CHAI, C. K.; CREISSEL, J.; RANDRIANANTOANDRO, H. Flow-induced birefringence of linear and long chain-branched metallocene polyethylene melts subject to steady start-up flow, **Polymer**, v. 40, 4431-4436, 1999.
- 40 BARONE, J.; WANG, S-Q. Flow birefringence study of sharkskin and stress relaxation in polybutadiene melts. **Rheologica Acta**, v. 38, 404-414, 1999.
- 41 BARONE, J.; WANG, S-Q. Rheo-optical observations of sharkskin formation in slit-die extrusion. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 1, 49-60, 2001.
- 42 SHABANA, H. M.; ABDUL-JALEEL, A. Optical properties of highly birefringent polymer films using simple techniques. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 54, 1009-1018, 2005.
- 43 ANGSTADT, C.; COULTER, J. P. Investigation of melt manipulation phenomena during injection molding via in situ birefringence observation. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, 1691-1697, 2006.

- 44 KUME, T. et al. Rheo-optical studies of shear-Induced structures in semidilute polystyrene solutions. **Macromolecules**, v. 30, 7232-7236, 1997.
- 45 van AKEN, J. A.; JANESCHITZ-KRIEGL, H. New apparatus for simultaneous measurement and flow birefringence in biaxial extension of polymer melts. **Rheologica Acta**, v. 19, 744-752, 1980.
- 46 FULLER, G. G.; LEAL, G. Flow birefringence of concentrated polymer solutions in two-dimensional flow. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 19, 557-587, 1981.
- 47 ZEBROWSKI, B. E.; FULLER, G. G. Rheo-optical studies of concentrated polystyrene solutions subject to transient simple shear flow. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 23, 575-589, 1985.
- 48 FRATTINI, P. L.; FULLER, G. G. Phase modulated flow birefringence: a promising rheo-optical method. **Journal of Rheology**, v. 28, 61-70, 1984.
- 49 TAKAHASHI, T. et al. Development of a double-beam rheo-optical analyzer for full measurement of optical anisotropy in complex fluid flow. **Rheologica Acta**, v. 41, 448-455, 2002.
- 50 CLASEN, C.; KULICKE, W. -M. Rheo-optical determination of flow birefringence and flow dichroism with the pulsed laser method. **Review of Scientific Instruments**, v. 77, 1 -7, 2006.
- 51 MATSUMOTO, T.; BOGUE, D. C., **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 15, 1663-1674, 1977.

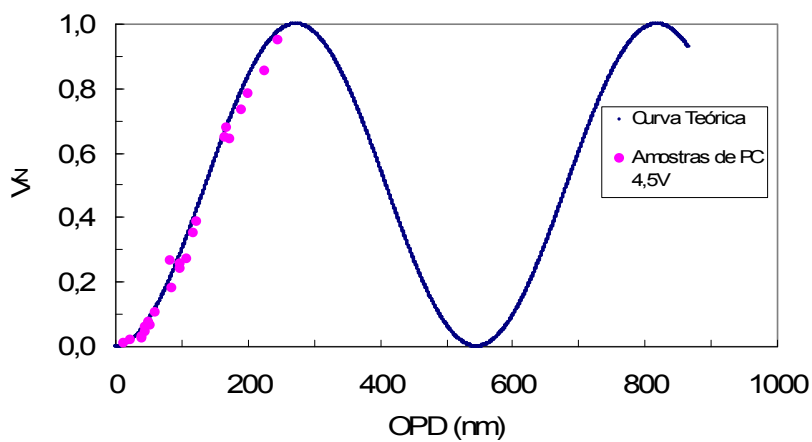
- 52 RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, 4<sup>th</sup>. ed. Munich, Hanser Gardner, 2001.
- 53 TADMOR, Z.; GOGOS, C.G. **Principles of Polymer Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- 54 WHITE, J, M. **Twin Screw Extrusion Technology and Principles**. Munich, Hanser Gardner, 1990.
- 55 DREIBLATT, A.; EISE, K. **Intermeshing Corotating twin-screw extruders**; ed. RAUWENDAAL, C. New York: Marcel Dekker, Inc. 1991.
- 56 ESTEVENS, M. J.; COVAS, J. A. **Extruder Principles and Operation**. 2 ed. London, Chapman & Hall, 1995
- 57 COATES, P. D. et al. In-process spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. **Polymer**, v. 44, 5937-5949, 2003.
- 58 CASSAGNAU, P.; BOUNOR-LEGARÉ, V.; FENOUILLOT, F. Reactive processing of thermoplastic polymers: a review of fundamentals aspects. **International Polymer Processing**, v. 22, 218-258, 2007.
- 59 WANG, Y. et al. In line monitoring of the thermal degradation of poly(l-lactic acid) during extrusion by UV-Vis spectroscopy. **Polymer**, v. 49, 1257-1265, 2008.
- 60 BARRES, C. et al. In line near infrared monitoring of sterefication of molten ethylene-vynil alcohol copolymer in twin-screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, 1613-1624, 2006.
- 61 FRANÇA, D. R. et al. Ultrasonic in-line monitoring of polymer extrusion.

- Polymer Engineering and Science**, v. 40, 82-94, 2000.
- 62 COVAS, J. A. et al. On-line rotational rheometry for extrusion and compounding operation. **Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics**, v. 148, 88-96, 2008.
- 63 FRADEN, J. **Handbook of MODERN SENSORS: Physics, Designs, and Applications**, 2 ed. New York, Springer-Verlag, 1996.
- 64 Hamamatsu Corporation. **LDR CdS**: Catálogo. Japan, 1999.
- 65 MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, 170-181, 2002.
- 66 MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, 11-19, 2005.
- 67 PINHEIRO, L. A. et al. In-line measurements of the morphological parameters of PP/ PA6 blends during extrusion in the transient mode. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, 806-814, 2008.
- 68 PINHEIRO, L. A.; BITTENCOURT, C. S.; CANEVAROLO, S. V. Real time assessment of the compatibilization of polypropylene/ polyamide 6 blends during extrusion. **Polymer Engineering and Science**. DOI 10.1002/pen.21594, 2010.
- 69 BERTOLINO, M. K.; CANEVAROLO, S. V. Preparation of extruded melt-mixed polypropylene/ montmorillonite nanocomposites with in line monitoring. **Polymer Engineering and Science**. DOI 10.1002/pen.21542, 2009.

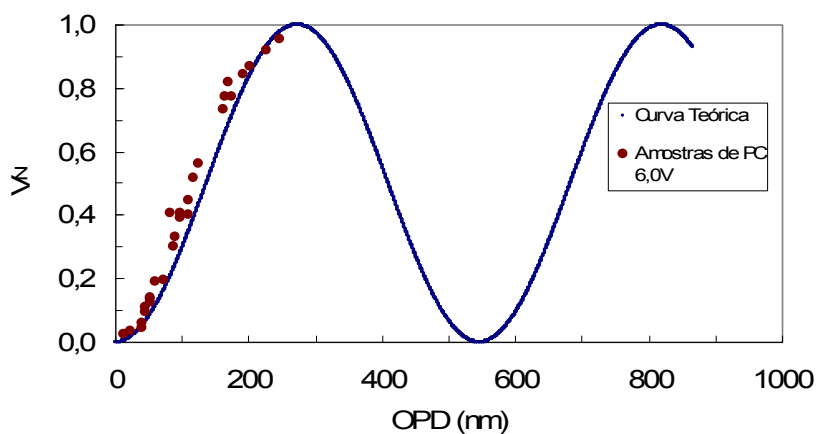
- 70 COSTA, L. C. **Uso de LALLS in-line na extrusão de sistemas poliméricos bifásicos**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM UFSCar). São Carlos, 2007.
- 71 MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 1991.
- 72 ABE, Y.; TONELLI, A. E.; FLORY, P. J. Optical anisotropy of vinyl polymer chains I. strain birefringence of polypropylene and polystyrene. **Macromolecules**, v. 3, 294-303,1970.
- 73 dell'ERBA, R. Rheo-mechanical and rheo-optical characterisation of ultra high molecular mass poly(methylmetarylate) in solution. **Polymer**, v. 42, 2655-2663, 2001.



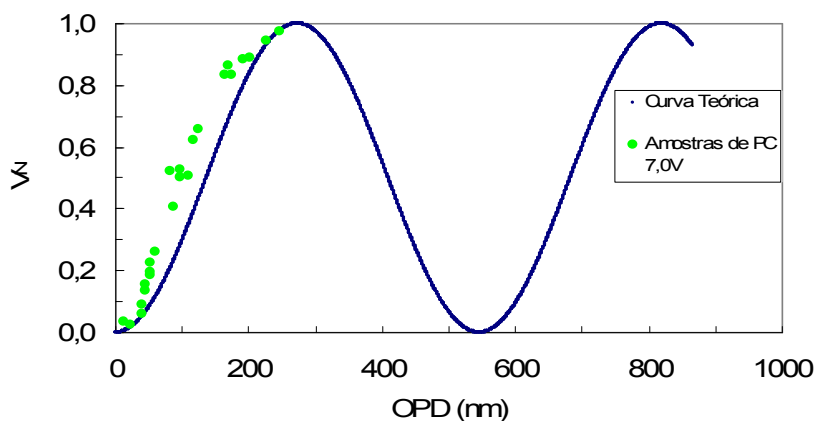
## APÊNDICE A



a)



b)



c)

Figura B1 Relação entre  $V_N$  fornecida pelo sistema óptico de detecção, utilizando diferentes voltagens de lâmpada, e os OPDs das placas de PC comparados com a curva teórica: a) 4,5 V; b) 6,0 V e c) 7,0 V.





## APÊNDICE B

Neste apêndice são mostrados os diagramas de blocos dos programas Rheoptic, desenvolvidos para medida de birrefringência de fluxo.

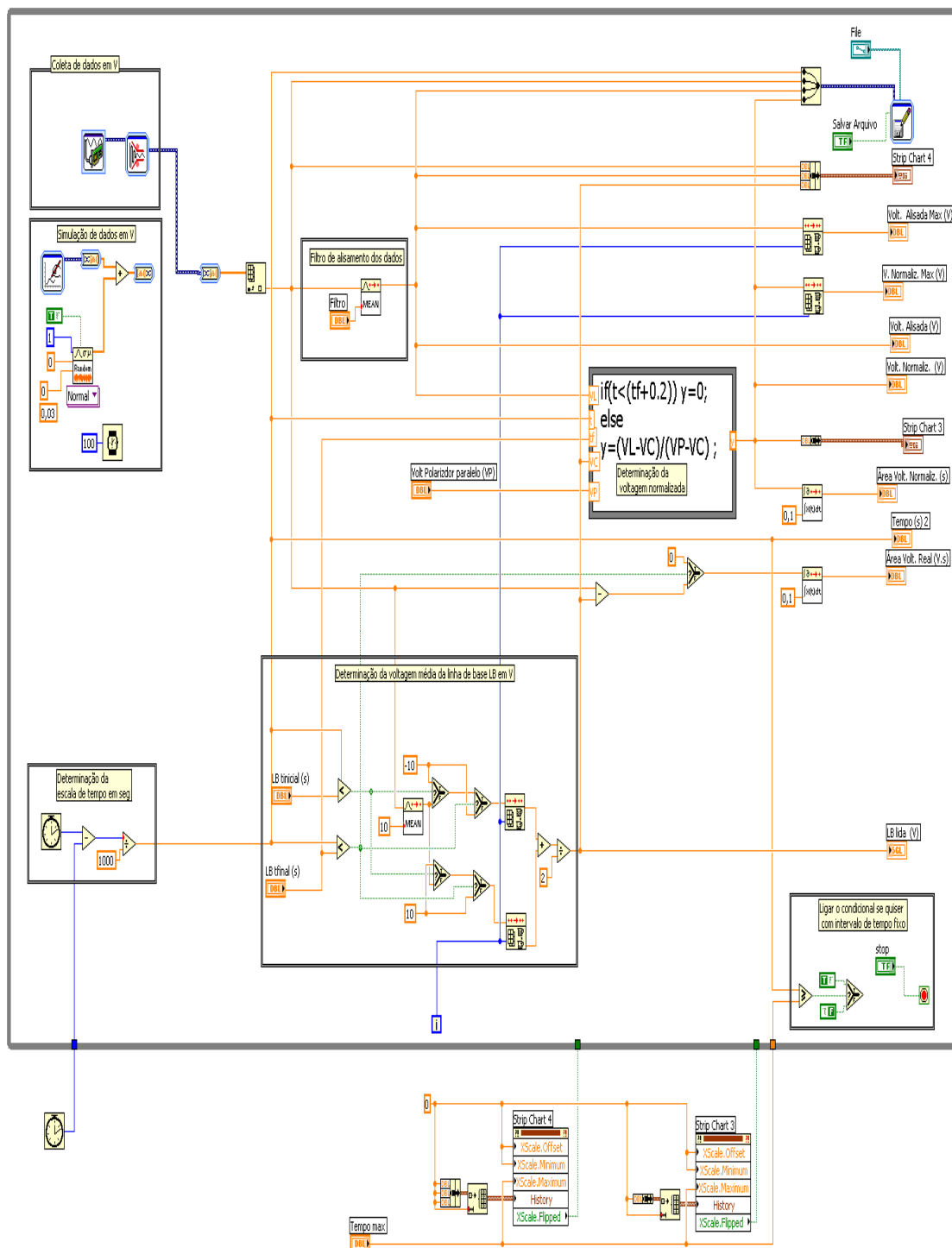


Figura B1 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 01v04.

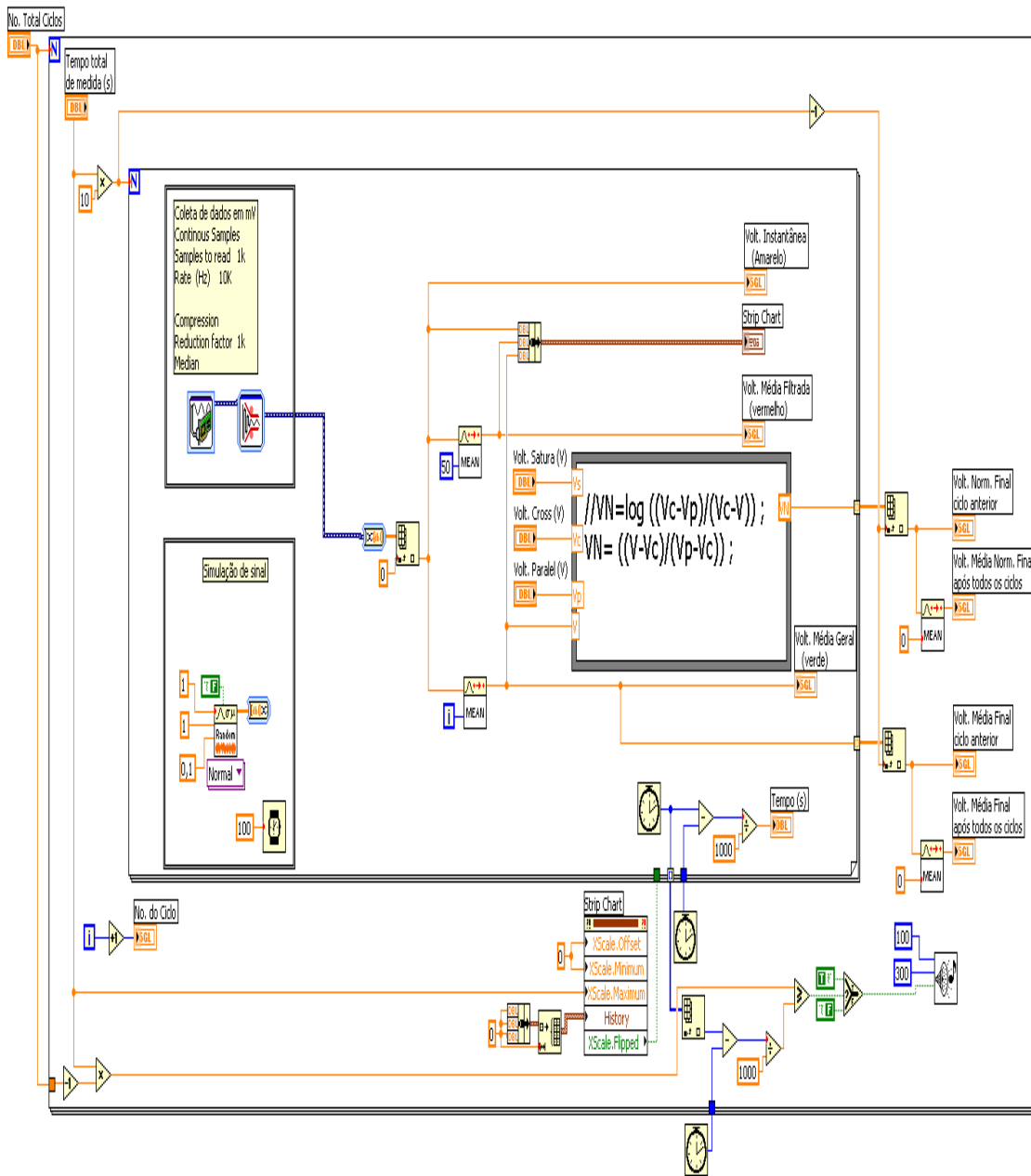


Figura B2 Diagrama de blocos para o programa Rheptic 02v04.

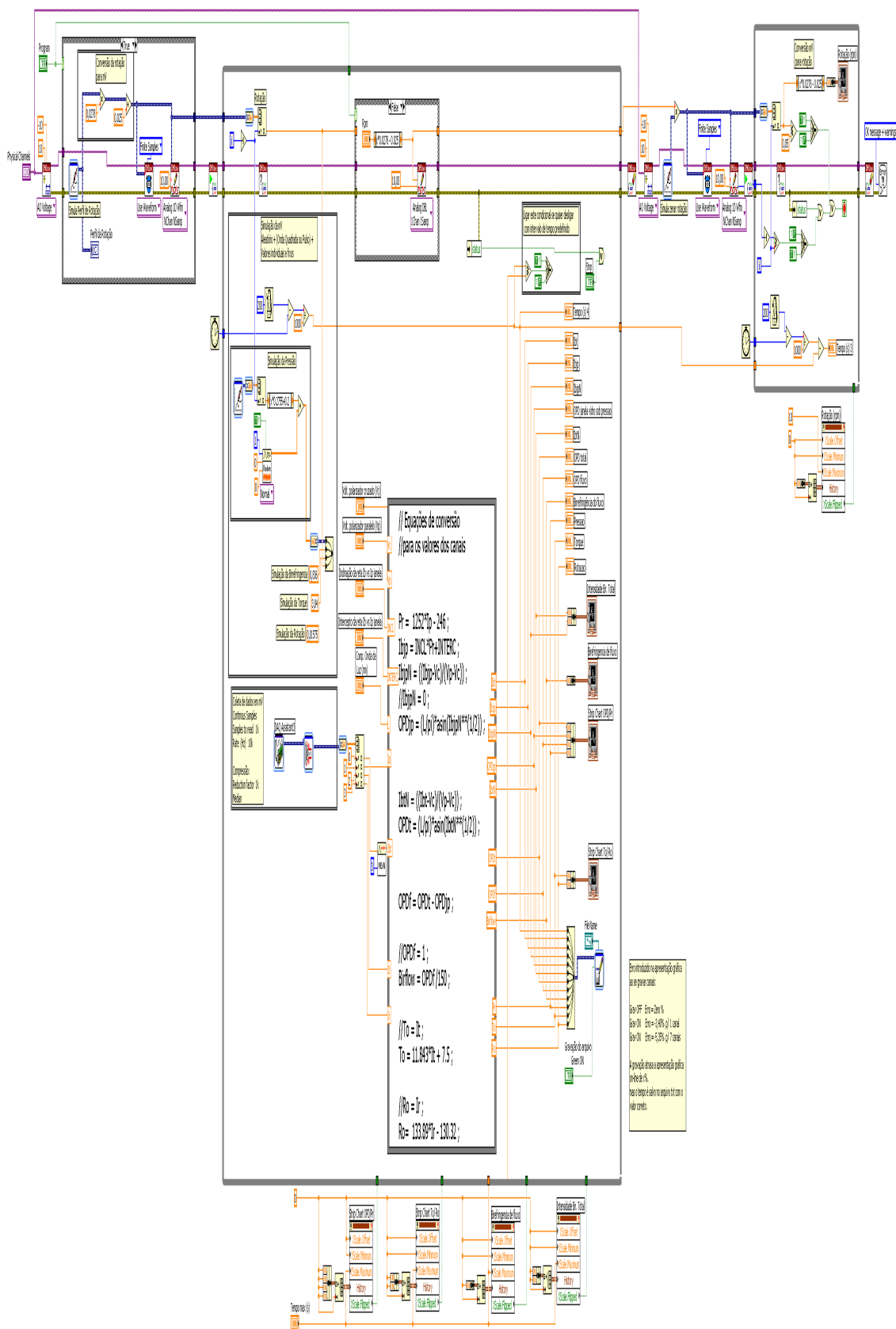


Figura B3 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 03v04.

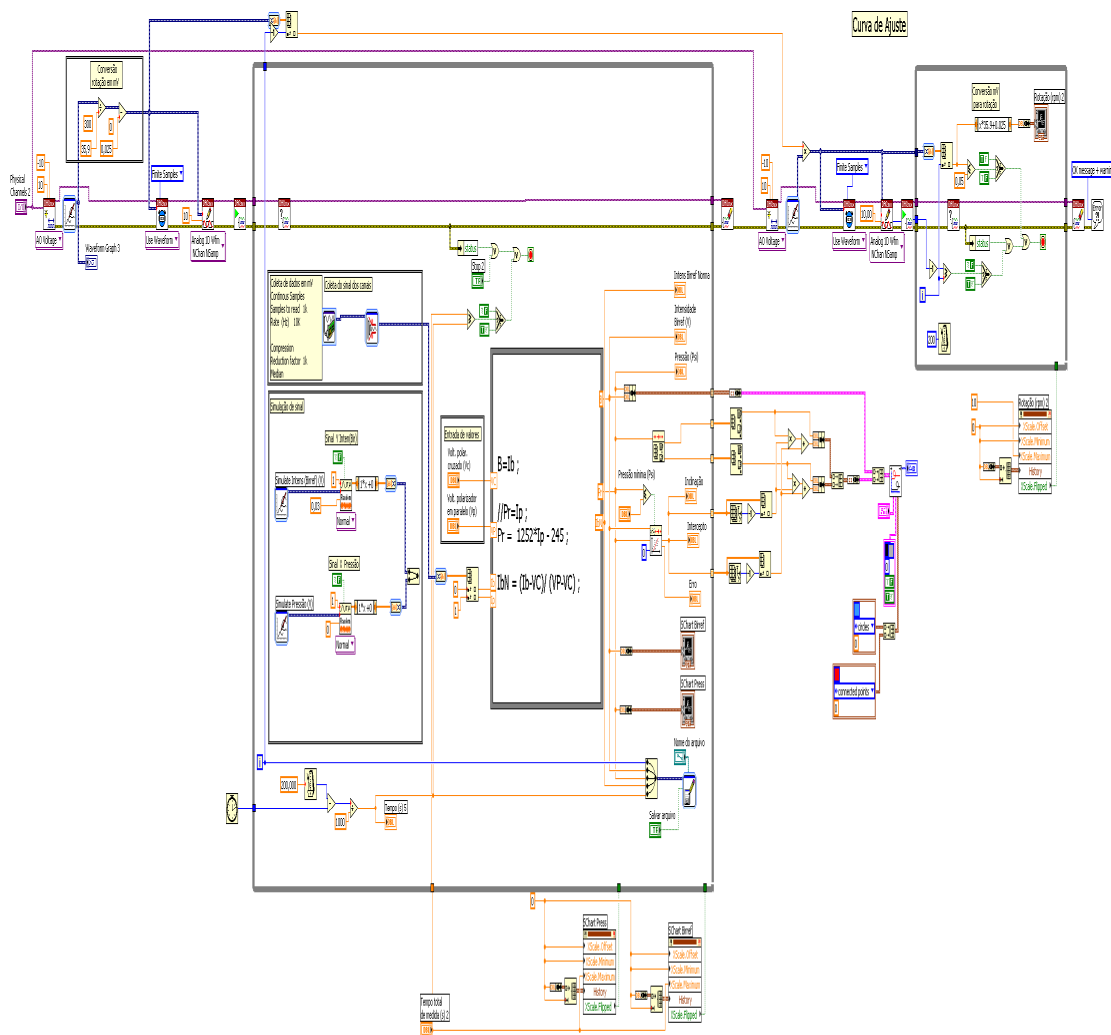


Figura B4 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 04v04.

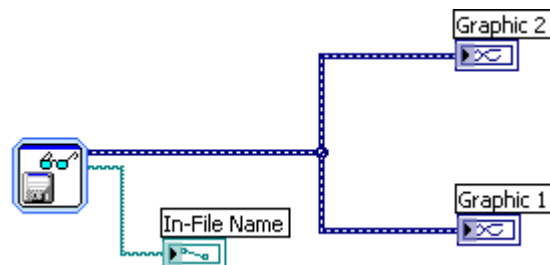


Figura B5 Diagrama de blocos para o programa Rheoptic 05v04.

### APÊNDICE C

Tabela C1 Valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os polímeros PS 1841, PS 2560 e PS M168.

Temperatura (°C)	P S 1841				P S 2560			
	Medida 01		Medida 02		Medida 01		Medida 02	
	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$
230	157,3	130,3	136,5	127,5				
	129,5	161,8	120,2	158,2				
	74,7	328,1	79,8	320,9				
	45,6	651,7	47,7	637,3				
	32,5	979,7	34,8	958,2				
	26,9	1303,3	28,0	1274,6				
	23,7	1631,4	23,8	1595,5				
	14,1	3262,8	14,6	3191,0				
	8,8	6525,6	9,0	6381,9				
	6,5	9783,9	6,7	9568,5				
	5,4	13046,6	5,5	12759,5				
	4,9	16309,4	4,7	15950,4				
250	152,2	27,4	160,4	25,3	210,4	26,6	221,0	26,8
	116,4	113,4	65,2	104,7	106,8	110,2	96,5	111,1
	105,1	140,8	57,2	129,9	103,2	136,8	82,1	137,9
	53,0	285,5	41,2	263,5	77,6	277,5	56,5	279,7
	34,5	567,0	29,6	523,4	50,0	551,1	39,9	555,5
	26,6	852,5	24,1	786,9	41,4	828,6	31,6	835,1
	21,6	1134,0	20,9	1046,8	36,4	1102,2	26,5	1111,0
	18,9	1419,5	18,5	1310,3	29,8	1379,7	23,1	1390,6
	12,2	2838,9	12,5	2620,6	18,0	2759,4	14,5	2781,2
	7,7	5677,8	7,9	5241,1	10,9	5518,8	8,8	5562,5
	5,8	8512,9	6,1	7858,1	7,7	8274,4	6,4	8339,9
	4,8	11351,8	5,0	10478,6	6,0	11033,8	4,6	13902,4
4,1	14190,7	4,3	13099,2	5,1	13793,2			
270	71,8	150,4	110,8	24,4	179,5	25,9	122,3	24,4
	44,8	304,9	41,1	101,1	73,2	107,3	54,7	101,1
	26,2	605,6	42,0	125,6	44,1	270,1	51,2	125,5
	21,2	910,5	31,3	254,6	32,8	536,5	40,6	254,5

270	17,6	1211,2	22,1	505,7	26,8	806,6	30,4	505,5
	14,0	1516,1	18,0	760,3	23,5	1073,0	25,1	760,0
	9,7	3032,1	15,5	1011,4	20,4	1343,1	21,7	1011,0
	5,5	6064,2	13,7	1266,0	12,9	2686,1	19,3	1265,5
	4,4	9092,2	9,7	2532,0	8,4	5372,2	12,8	2530,9
	3,6	12124,3	6,5	5064,0	6,4	8054,6	8,0	5061,9
	3,1	15156,4	5,1	7592,6	5,1	10740,7	6,2	7589,3
			4,2	10124,6	4,2	13426,8	5,1	10120,2
			3,6	12656,6			4,3	12651,1
270	P S M168							
	Medida 01		Medida 02					
	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$				
	205,9	27,1	182,7	26,2				
	114,7	112,2	100,0	108,5				
	102,4	139,3	91,1	134,6				
	68,5	282,4	67,6	273,0				
	48,2	560,9	46,5	542,3				
	36,5	843,3	37,0	815,3				
	31,3	1121,8	30,3	1084,6				
	26,6	1404,2	26,6	1357,6				
	16,2	2808,4	16,3	2715,3				
	9,7	5616,8	10,0	5430,6				
	7,2	8421,3	7,4	8142,1				
	5,8	11229,7	6,0	10857,4				
	4,7	14038,1	4,8	13572,7				
	205,9	27,1						
	114,7	112,2						

Tabela C2 Parâmetros reológicos, índice da lei de potenciais (n) e consistência (m), para os polímeros PS 1841, PS 2560 e PS M168, a diferentes temperaturas.

Polímero	PS 1841		PS 2560		PS M168	
Temperatura (°C)	n	m	n	m	n	m
230	0,29	$10^{3,67}$				
250	0,38	$10^{3,21}$	0,36	$10^{3,37}$		
270	0,40	$10^{3,02}$	0,44	$10^{3,00}$	0,35	$10^{3,41}$





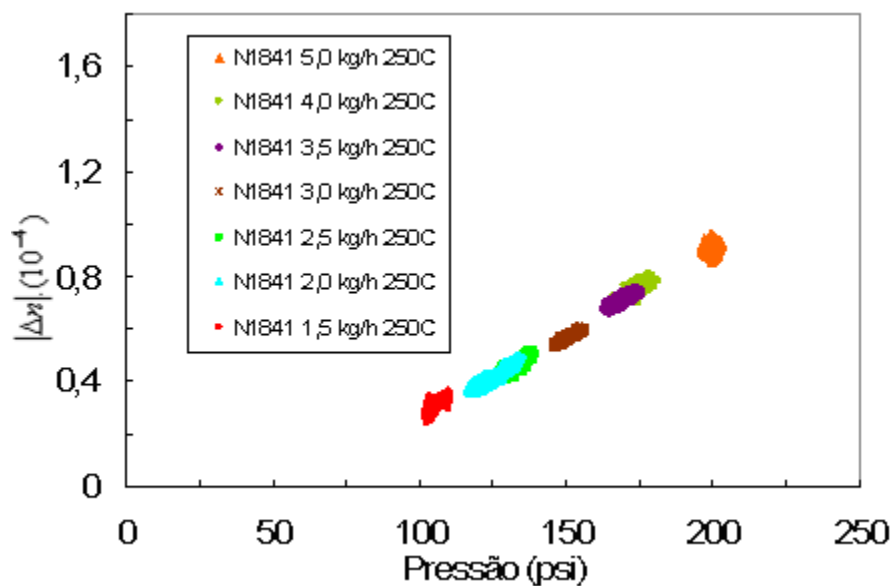
## APÊNDICE D

Tabela D1 Valores de OPD (nm) para as placas de PC tratadas termicamente, determinados no MOLP em diferentes datas

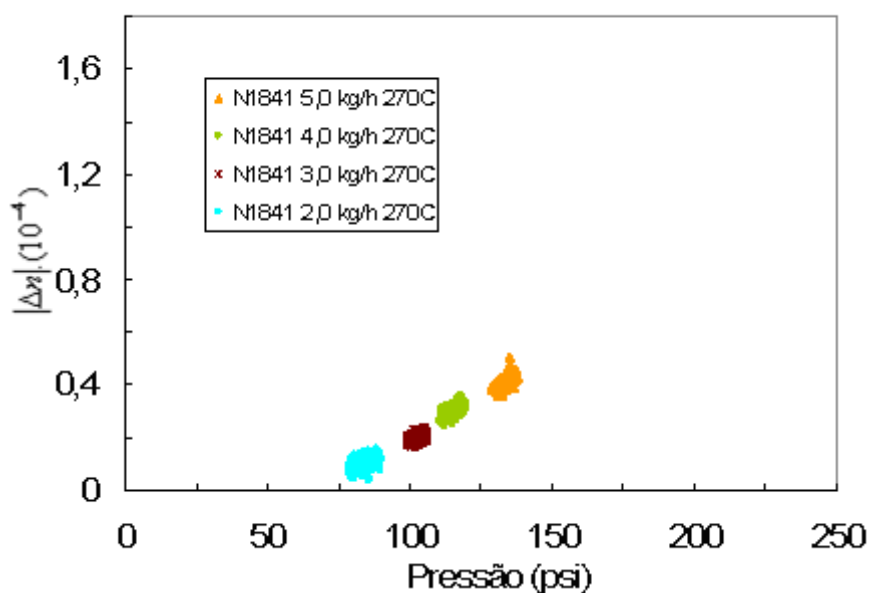
Amostra	17/ 06/ 2008	23/ 03/ 2009	25/ 07/ 2009
1	11,6	11,6	11,6
2	22,2	24	23
3	38,7	39,5	39
4	40	41	40
5	45,1	45	45
6	45,5	45,1	45,5
7	51,1	51,2	51
8	52,2	52,4	52,6
9	60,5	60	60,2
10	71,2	71,6	71
11	83	83,2	83
12	86,3	86	86,1
13	89,6	89	89,3
14	97,5	97,7	97
15	108,5	108,9	109
16	117,1	117,2	117,5
17	123,6	123,4	123,9
18	165,3	165,1	165
19	169	168,6	168,9
20	173,3	172,5	173
21	191,1	191,2	191
22	200,4	200,8	200,6
23	225,8	226,2	226
24	245,7	246,1	246



## APÊNDICE E

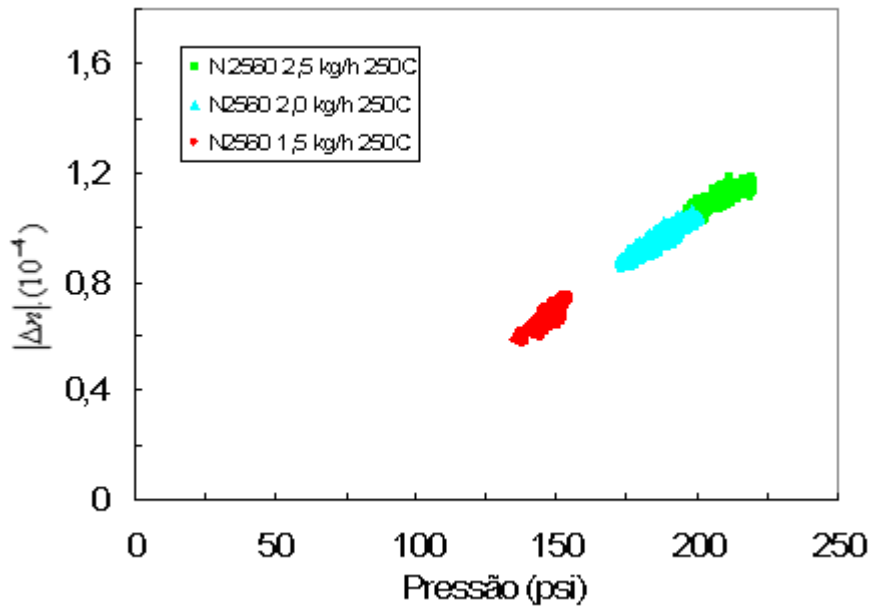


a)

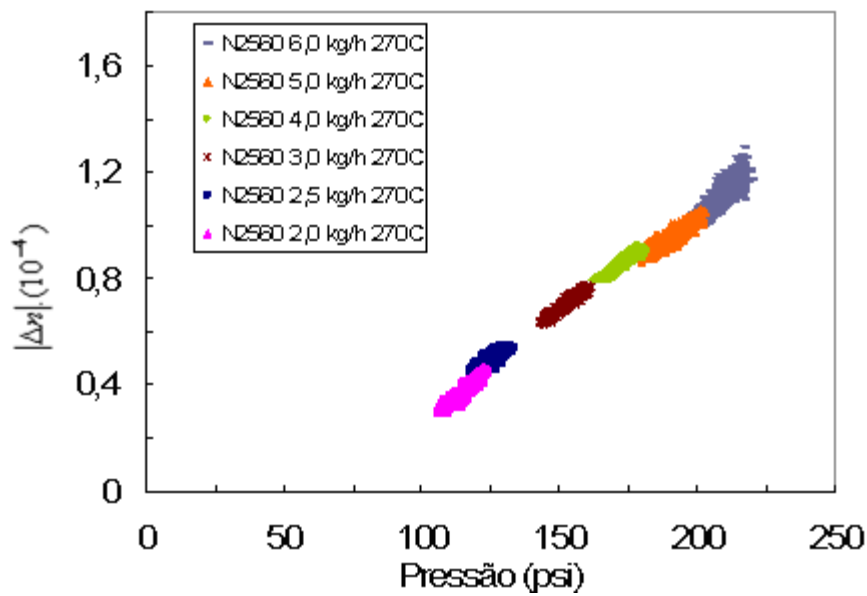


b)

Figura E1 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no *slit die* para o polímero PS N1841 a diferentes temperaturas: a) 250 °C e b) 270 °C. Resultados mostrando as flutuações de pressão.



a)



b)

Figura E2 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no *slit die* para o polímero PS N2560 a diferentes temperaturas: a) 250 °C e b) 270 °C. Resultados mostrando as flutuações de pressão.

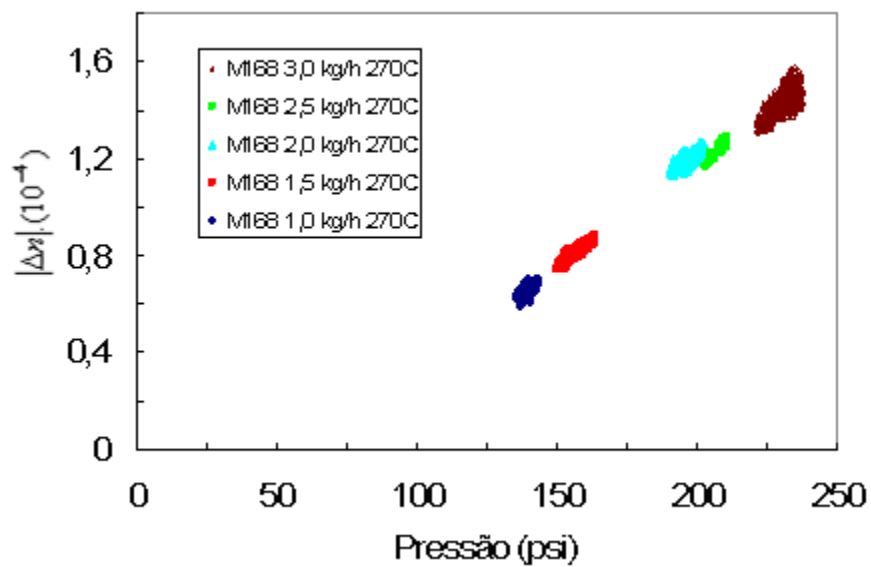


Figura E3 Variação da birrefringência de fluxo com a pressão de entrada no *slit die* para o polímero PS M168 a temperatura de 270 °C. Resultados mostrando as flutuações de pressão.