UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GUILLERMO PALMER MARTÍN

ESTUDO DA VISCOELASTICIDADE LINEAR E
NÃO LINEAR DE MISTURAS DE PP/PA-6
COMPATIBILIZADAS OU NÃO

SÃO PAULO
2006

GUILLERMO PALMER MARTÍN

ESTUDO DA VISCOELASTICIDADE LINEAR E
NÃO LINEAR DE MISTURAS DE PP/PA-6
COMPATIBILIZADAS OU NÃO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia de
Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Nicole Raymonde
Demarquette.

SÃO PAULO
2006

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de dezembro de 2006.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Palmer Martin, Guillermo

Estudo da viscoelasticidade linear e não linear de misturas de PP/PA-6 compatibilizadas ou não / G.Palmer Martin. -- ed.rev. -- São Paulo, 2006.

298 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Blendas poliméricas 2.Viscoelasticidade linear e não linear 3.Tensão interfacial entre polímeros 4.Reologia do cisalhamento e extensão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

A Thaïs N. Condoleo, mi esposa, compañera y cómplice por su apoyo, cariño, presencia y credibilidad en todo momento. ¡Te Amo!

A Guillermo C. Palmer, mi hijo, mi pequeño príncipe, sin duda la mayor motivación y alegría que Dios me dio. ¡Papá te ama!

A Caridad A. Martín Ortega y Guillermo Palmer Bea, mis padres, con amor, admiración y gratitud por todos los sacrificio, por su presencia e incansable apoyo. ¡Los amo mucho!

Al Dr. Germinio Nazário, abuelo y compañero, muchas gracias por su incentivo y amistad, esté junto a Dios.

¡A todos mis familiares y seres queridos!

AGRADECIMENTO

A Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette, pela possibilidade, ajuda, compreensão e confiança. Obrigado pela orientação e apoio.

A FAPESP, obrigado pelo auxílio à pesquisa, infra-estrutura e bolsa.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela possibilidade e suporte na realização deste trabalho.

A Thais Nazário Condoleo pela ajuda na correção do texto, sempre a última hora, e por fazer que eu nunca desista. (Te amo).

A José Ignacio Hernández Lopes pelas horas dedicadas a ajudar-me a entender e reformular problemas de estudo, obrigado.

Aos colegas da Pós-graduação: Marcio, Ticiane, Patrícia, Cássia, Danilo, Guilhermino, Adriana, Macaúbas, Lincoln, assim como a todos os técnicos do laboratório e departamento em geral, obrigado pelo carinho e ajuda.

As empresas Polibrasil S.A., BASF e Bayer, pela doação de alguns dos polímeros utilizados neste trabalho, assim como a utilização de equipamento.

Aos meus amigos que sempre acreditaram.

*“OS ANALFABETOS DO SÉCULO XXI NÃO SERÃO OS QUE
NÃO SABEM LER E ESCREVER, MAS OS QUE NÃO SABEM
APRENDER, DESAPRENDER E REAPRENDER.”*

ALVIN TOFFLER

RESUMO

Palmer, G. **Estudo da Viscoelasticidade linear e não linear de Misturas de PP/PA-6 Compatibilizadas ou Não**. 2006. 298 f. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Neste trabalho estudou-se o comportamento reológico e morfológico da mistura polimérica imiscível de polipropileno e poliamida. Como resultado deste estudo obtiveram-se valores de tensão interfacial entre 10mN/m e 13mN/m. A tensão interfacial diminuiu em até 87% quando a mistura é compatibilizada com polipropileno maleado. A análise morfológica no regime de viscoelasticidade linear quando avaliada uma morfologia de emulsão de poliamida em polipropileno revelou diâmetro médio da fase dispersa entre 1,5 μ m e 20 μ m. O diâmetro das gotas da fase dispersa diminuiu com a adição de polipropileno maleado chegando a reduções de até 98%, mantendo-se constante a concentração da fase dispersa.

No regime de viscoelasticidade não linear foram testados modelos para avaliar o comportamento da mistura em fluxos de cisalhamento e extensão, sendo que somente para os fluxos de extensão foi obtida boa correlação dos resultados experimentais com as previsões teóricas.

ABSTRACT

Palmer, G. **Study of linear and non linear viscoelastic of PP/PA-6 polymer blends compatibilized or no.** 2006. 298 f. Thesis (PhD). University of São Paulo, Polytechnic School, São Paulo, 2006.

Rheological and morphological behaviour of polypropylene and polyamide polymer blend was studied. The values of interfacial tension were obtained between 10mN/m and 13mN/m. The interfacial tension decreased in 87% for compatibilized blend. Morphology analysis for linear viscoelastic regime shows dispersed drop diameter between 1,5 μ m and 20 μ m. The diameter of the drops decreased with the addition of maleic polypropylene reducing until 98%, keeping constant the concentration of the disperse phase.

In non linear viscoelastic regime different models were tested to evaluate the behavior of the blends in shear and elongacional flows. However, only the elongacional flow results were acquired with theoretical – experimental corroboration.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	22
LISTA DE SÍMBOLOS	23
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	29
1.1. Misturas Poliméricas	29
1.2. Descrição do problemas de estudo	32
1.3. Objetivo do projeto de pesquisa	34
1.4. Organização do trabalho	35
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	36
2.1. Materiais	36
2.1.1.- Introdução	36
2.1.2.- Materiais utilizados	37
2.2. Composição das misturas poliméricas	38
2.3. Processamento das misturas	39
2.4. Caracterização morfológica	43
2.5. Viscoelasticidade linear	45
2.5.1.- Teste dinâmico de varredura de tempo	46
2.5.2.- Teste dinâmico de varredura de tensão	47
2.5.3.- Teste de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes	48
2.5.4.- Ensaio dinâmico de gotas deformadas	49
2.6. Viscoelasticidade não linear	51
2.6.1.- Teste de cisalhamento simples de baixas taxas de cisalhamento	52
2.6.2.- Teste de relaxação de tensão	53
2.6.3.- Fluxo de extensão	55

CAPÍTULO 3. MODELOS DE VISCOELASTICIDADE	58
3.1. Viscoelasticidade linear	65
3.1.1.- Modelo de emulsão de PALIERNE [1990,1991]	66
3.1.2.- Modelo de emulsão de BOUSMINA [1999]	80
3.1.3.- Modelos dinâmicos de avaliação da tensão interfacial	82
3.2. Viscoelasticidade não linear	86
3.2.1.- Viscoelasticidade não linear em fluxos de cisalhamento	87
3.2.1.1.- Modelo de DOI E OTHA [1991]	142
3.2.1.2.- Modelo de LEE E PARK [1994] e LACROIX ET AL. [1996]	142
3.2.1.3.- Modelo de BOUSMINA [2001]	142
3.2.1.4.- Modelo de YU E BOUSMINA [2003]	142
3.2.2.- Viscoelasticidade não linear em fluxos elongacionais	87
3.2.2.1.- Modelo de COGSWELL [1972]	142
3.2.2.2.- Modelo de BINDING [1988]	142
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
4.1. Otimização dos parâmetros de processamento	113
4.1.1.- Processamento no misturador	114
4.1.2.- Processamento na extrusora	115
4.2. Análise morfológica	116
4.3. Viscoelasticidade linear	127
4.3.1.- Teste dinâmico de varredura de tempo	128
4.3.2.- Teste dinâmico de varredura de tensão	129
4.3.3.- Teste de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes	132
4.3.4.- Tempo de relaxação	141
4.3.4.1.- Espectro de relaxação	142
4.3.4.2.- Espectro de relaxação das misturas não compatibilizadas	153
4.3.4.3.- Espectro de relaxação das misturas compatibilizadas	166

4.3.5.- Tensão interfacial	175
4.3.5.1.- Modelos de emulsão de PALIERNE [1999, 1991] e BOUSMINA [1999] para as misturas PP/PA-6 não compatibilizadas	175
4.3.5.2.- Modelos de emulsão de PALIERNE [1999, 1991] e BOUSMINA [1999] para as misturas PP/PA-6 compatibilizadas	180
4.3.5.3.- Avaliação da tensão interfacial através da análise do espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6	184
4.3.5.4.- Avaliação da tensão interfacial através de modelos dinâmicos	185
4.4. Viscoelasticidade não linear	195
4.4.1.- Relaxação de tensão	195
4.4.2.- Modelo de YU E BOUSMINA [2003]	217
4.4.3.- Viscoelasticidade não linear para fluxos de extensão	219
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	229
5.1. Processamento	229
5.2. Morfologia	230
5.2.1.- Morfologia após extrusão	230
5.2.2.- Morfologia após prensagem	231
5.2.3.- Morfologia no estudo da viscoelasticidade linear	231
5.2.4.- Morfologia no estudo da viscoelasticidade não linear	232
5.2.5.- Morfologia no estudo de fluxo de extensão	233
5.3. Viscoelasticidade linear	233
5.3.1.- Cisalhamento simples de baixas amplitudes	234
5.3.2.- Tempo de relaxação	235
5.3.3.- Tensão interfacial	236
5.3.3.1.- Modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999]	236
5.3.3.2.- Espectro de relaxação ponderado	238
5.3.3.3.- Modelos dinâmicos	238
5.4. Estudo da viscoelasticidade não linear	239

5.4.1.- Fluxo de cisalhamento	240
5.4.2.- Fluxo de extensão	241
CAPÍTULO 6. CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO	243
6.1. Contribuições realizadas de 2001 a 2006	243
6.2. Contribuições previstas	246
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	246
APÊNDICES	273
ANEXOS	297

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título de Figura	Página
2.1.	Perfil das roscas utilizados no processo de extrusão.	42
2.2.	Esquema da linha de processamento por extrusão.	43
2.3.	Ensaio de relaxação de tensão.	54
2.4.	Representação esquemática da matriz de extensão.	56
3.1.	Viscoelasticidade linear de misturas poliméricas Newtonianas e viscoelásticas (GRAEBLING ET AL. [1993]).	72
3.2.	Manifestações dos tempos de relaxação (JACOBS ET AL. [1999]).	78
3.3.	Espectro de relaxação ponderado da blenda PS/PMMA (GRAMESPACHER E MEISSNER [1992]).	79
3.4.	Ilustração da evolução de uma gota deformada em fibra até sua retração à forma esférica.	84
3.5.	Representação esquemática da deformação de uma gota em fluxo de cisalhamento e transformação do vetor normal do tensor de interface.	88
3.6.	Representação esquemática da deformação de uma gota (YU E BOUSMINA [2003]).	103
4.1.	Morfologia da mistura de PP/PA-6 nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.	117
4.2.	Morfologia da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30. a) corte transversal após extrusão; b) corte longitudinal após extrusão; c)	118

prensagem após extrusão.

4.3.	Morfologia da mistura PP/PA-6(70/30), obtida através de MEV, para diferentes regiões da rosca. Temperatura da primeira zona de aquecimento da extrusora, 240°C; temperatura das demais zonas de aquecimento, 250°C; velocidade da rosca, 100rpm, de alimentação, 30rpm.	120
4.4.	Morfologia de dispersão de gotas das amostras de PP/PA-6 usadas em reometria rotacional, composições de 70/30, 80/20 e 90/10, respectivamente.	121
4.5.	Morfologia após extrusão e prensagem a quente: a) mistura PP/PA-6(70/30); b) PP/PP-g-MAH/PA-6(35/35/30).	122
4.6.	Distribuição do tamanho das gotas das misturas PP/PA-6.	124
4.7.	Distribuição do tamanho das gotas das misturas PP/PP-g-MAH/PA-6.	126
4.8.	Ensaio dinâmico de varredura de tempo, frequência 1rad/s e temperatura 240°C.	128
4.9.	Ensaio dinâmico de varredura de tensão da PA-6 para frequências de 0,1; 1 e 10rad/s.	130
4.10.	Ensaio de COBA da PA-6 extrudada. Temperatura do ensaio 240°C.	133
4.11.	Ensaio de varredura de frequência de amostras com e sem processo de extrusão.	134
4.12.	Ensaio de varredura de frequência de amostras de PA-6.	136

4.13.	Módulo de armazenamento e perda dos polímeros PP, PA-6 e da mistura PP/PA-6.	138
4.14.	Módulo de armazenamento e perda da PA-6 e das misturas PP-g-MAH, PP/PP-g-MAH/PA-6.	140
4.15.	Curvas típicas de ensaios de COBA com uma ou seis seqüências de tensão para o PP à temperatura de 240°C.	143
4.16.	Espectros de relaxação ponderados obtidos para o PP a partir dos dados experimentais correspondentes à FIGURA 4.17 .	145
4.17.	Espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6 (90/10).	150
4.18.	Espectro de relaxação ponderado e quantificação morfológica da mistura PP/PA nas composições 90/10, 80/20 e 70/30.	154
4.19.	Ciclo de deformação e relaxação de gotas deformadas em um ensaio de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes com e sem a presença de coalescência.	160
4.20.	Morfologia de amostras da mistura PP/PA-6 nas composições 80/20 e 70/30 antes e após ensaios de COBA, respectivamente.	160
4.21.	Evolução morfológica da mistura PP/PA-6 na composição 80/20.	161
4.22.	Espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PA-6 na composição 70/30 relativos a ensaios de COBA realizados sem e com cisalhamento prévio (ccp).	164
4.23.	Espectro de relaxação do PP e do PP/PP-g-MAH (50/50).	166

4.24.	Espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.	168
4.25.	Espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30 relativos a ensaios de COBA realizados sem (scp) e com cisalhamento prévio (ccp), respectivamente.	173
4.26.	Evolução morfológica da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30 à temperatura de 240°C.	174
4.27.	Viscoelasticidade linear da mistura PP/PA-6 (90/10 e 70/30) e modelos de Palierne e Bousmina a 240°C.	176
4.28.	Módulo de armazenamento da mistura PP/PA-6 na composição 70/30 após um cisalhamento prévio de $0,5s^{-1}$ durante 100s. Ajuste teórico previsto pelos modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999] .	179
4.29.	Viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) e modelos de Palierne (generalizado e simplificado) e de Bousmina a 240°C.	182
4.30.	Evolução típica da forma de uma gota de PA-6, inserida em PP, desde o formato de fibra até atingir a forma esférica à temperatura de 240°C.	188
4.31.	Evolução do processo de retração de uma fibra de PA-6 com tensões residuais, inserida em PP à temperatura de 240°C.	189
4.32.	Dados representativos da retração de gotas de PA-6 a partir do formato de fibra à temperatura de 240°C, correspondentes a diferentes modelos.	190
4.33.	Dependência do tempo das funções $L_{if}(t)/R_{ec}$ e $r_{if}(t)/R_{ec}$ para fibras de PA-6 inseridas em PP à temperatura de 240°C.	192

4.34.	Evolução típica de uma fibra de PA-6, inserida em PP/PP-g-MAH (90/10) à temperatura de 240°C.	194
4.35.	Ensaio de relaxação de tensão.	196
4.36.	Módulo de relaxação das fases PP e PA-6 a 240°C para deformações de 30 e 40%.	199
4.37.	Módulo de relaxação das fases PP e PA-6 a 240°C para deformações de 100 e 150%.	200
4.38.	Módulo de relaxação das fases PP e PA-6 a 240°C para deformações de 250 e 340%.	200
4.39.	Módulo de relaxação da mistura PP/PA-6(90/10) a 240°C.	201
4.40.	Módulo de relaxação da mistura PP/PA-6(99/1) a 240°C.	201
4.41.	Módulo de relaxação da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6(45/45/10) a 240°C.	202
4.42.	Módulo de relaxação da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6(49,5/49,5/1) a 240°C.	202
4.43.	Módulo de relaxação linear para as fases PP e PA-6 e misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 a 240°C.	204
4.44.	Função amortecimento para a fase PP a 240°C.	205
4.45.	Função amortecimento para a fase PA-6 a 240°C.	206
4.46.	Função amortecimento para a mistura PP/PA-6(99/10) a 240°C.	206
4.47.	Função amortecimento para a mistura PP/PA-6(99/1) a 240°C.	207

4.48.	Função amortecimento para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) a 240°C.	207
4.49.	Função amortecimento para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (49,5/49,5/1) a 240°C.	208
4.50.	Razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ para a fase PP a 240°C.	211
4.51.	Razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ para a mistura PP/PA-6 (90/10) a 240°C.	212
4.52.	Razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) a 240°C.	212
4.53.	Dispersão do módulo de relaxação para a fase PP a 240°C.	213
4.54.	Ajuste da função amortecimento para a fase PP a 240°C.	214
4.55.	Dispersão do módulo de relaxação para a mistura PP/PA-6 (90/10).	215
4.56.	Dispersão do módulo de relaxação para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10).	216
4.57.	Evolução da deformação de gotas em cisalhamento simples para baixo número de capilaridade.	217
4.58.	Morfologia da deformação de gotas em cisalhamento simples para baixo número de capilaridade.	218
4.59.	Evolução morfológica da mistura PP/PA-6 na composição 70/30 através de um canal de contração abrupta.	220
4.60.	Perda de pressão para a mistura PP/PA-6.	226
4.61.	Viscosidade em função da taxa de deformação para as misturas de PP/PA-6 e P/PP-g-MAH/PA-6.	227

AP1.	Funcionalização do polipropileno com anidrido maleico e sua interação química com o grupo final amina da PA-6 na mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.	273
AP2.	Valores de torque e temperatura em função do tempo para os polímeros PP, PP-g-MAH, e PA-6.	288
AP3.	Valores de torque e temperatura em função do tempo para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 nas composições 10/10/80 e 40/40/20.	291

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título da Tabela	Página
2.1.	Materiais utilizados.	38
2.2.	Condições de processamento no Misturador.	40
2.3.	Condições de processamento na Extrusora.	42
2.4.	Parâmetros para a varredura de tempo.	47
2.5.	Parâmetros para o cisalhamento simples de baixas taxas de cisalhamento.	53
3.1.	Modelos matemáticos para a determinação da tensão interfacial através dos métodos dinâmicos de RFI e RGD.	85
3.2.	Parâmetros do modelo de Binding para fluxo simétrico e planar.	111
4.1.	Concentração de PA-6(%) nas misturas de PP/PA-6, para as composições 70/30, 80/20 e 90/10.	123
4.2.	Quantificação morfológica da mistura PP/PA-6 em função da composição.	125
4.3.	Quantificação morfológica da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 em função da composição.	126
4.4.	Valores de tensão correspondentes à viscoelasticidade linear a 240°C.	131
4.5.	Viscosidade de cisalhamento zero à temperatura de 240°C.	133
4.6.	Características das amostras usadas nos ensaios de	136

varredura de frequência.

4.7.	Tempo de relaxação estimado da forma da fase dispersa da mistura PP/PA-6 para diferentes valores de tensão interfacial.	157
4.8.	Tempos de relaxação observados nos espectros ponderados da mistura compatibilizada para diferentes concentrações.	169
4.9.	Valores estimados do tempo de relaxação do compatibilizante para as composições 45/45/10 e 35/35/30.	171
4.10.	Parâmetros dos modelos de emulsão para a mistura PP/PA-6.	176
4.11.	Parâmetros dos modelos de emulsão para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.	181
4.12.	Dados de ajuste, através do modelo de emulsão generalizado de Palierne, para o modulo de armazenamento de misturas de PP/PA-6 compatibilizadas (temperatura de 240°C).	183
4.13.	Tensão interfacial calculada usando o modelo de Tjahjadi et al. entre PP/PA-6 à temperatura de 240°C, $K = 0.741$.	193
4.14.	Tensão interfacial em mN/m entre PP e PA-6 determinados através dos modelos dinâmicos à temperatura de 240°C.	194
4.15.	Função amortecimento do PP.	214
4.16.	Parâmetros da função de amortecimento para a fase PP.	214
4.17.	Dados experimentais de fluxo volumétrico e pressões para os polímeros PP e PA-6.	222
4.18.	Dados experimentais de fluxo volumétrico e pressões	223

para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.

AP1.	Parâmetros para a determinação do tempo de quebra.	277
AP2.	Otimização dos parâmetros de extrusão utilizando um sô funil de alimentação.	293
AP3.	Otimização dos parâmetros de extrusão com dois funis de alimentação.	295

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COBA: cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes;

MEV: microscopia eletrônica de varredura;

PA-6: poliamida 6

PMMA: poli(metacrilato de metila);

PP: polipropileno

PP-g-MAH : polipropileno maleado

PS: poliestireno;

RFI: método dinâmico de retração de fibra inserida;

RGD: método dinâmico de retração de gota deformada;

PDMS: poli(dimetilsiloxano);

PIB: poli(isobuteno);

PET: poli(tereftalato) de etileno;

LISTA DE SÍMBOLOS

$\eta(\dot{\gamma})$: viscosidade dependente da taxa de deformação;

λ_{β} : tempo de relaxação do compatibilizante;

$\kappa(t)$: tensor de gradiente de velocidade macroscópica;

$\eta^*(\omega)$: viscosidade complexa;

η^* : viscosidade complexa;

θ : ângulo de rotação da elipsóide deformada;

γ : deformação;

ω : frequência;

λ : grau de relaxação total;

ν : relaxação de quebra e forma;

μ : relaxação de tamanho;

τ : tempo adimensional computacional;

σ : tensão de cisalhamento oscilatória;

α : tensão interfacial;

η : viscosidade;

$\beta'(\omega)$: módulo de dilatação interfacial complexo;

$\beta'(\omega)$: módulo de dilatação;

$\beta''(\omega)$: módulo de cisalhamento interfacial;

$\beta''(\omega)$ módulo de cisalhamento;

β_{10} e β_{20} : módulos interfaciais;

λ_{11} , λ_{12} , λ_{21} e λ_{22} : tempos de relaxação auxiliares;

η_a : viscosidade de cisalhamento zero da gota;

λ_F : tempo de relaxação da forma das gotas;

ϕ_i : fração volumétrica da i-ésima gota;

γ_{ij} : tensor de deformação interfacial;

δ_{ij} : delta de Kronecker;

σ_{ij} : tensor de tensão;

ω_{ij} : tensor de vorticidade;

β_{ij} : tensor dinâmico e não isotrópico da interface;

κ_{ij} : tensor gradiente de velocidade macroscópica;

η_m : viscosidade de cisalhamento zero da matriz;

η_m : viscosidade de cisalhamento zero da matriz;

$\dot{\gamma}_a$: taxa de deformação na parede da matriz;

d : largura da abertura para o caso da extensão planar;

Δp_e : perda de pressão na entrada;

Δp : queda de pressão no capilar;

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento constante;

L_{mn}^α : taxa de deformação;

$\dot{\epsilon}$: taxa de extensão;

Q : taxa de fluxo;

τ_w : tensão de cisalhamento na parede do capilar;

L_{mn}^β : tensor gradiente de velocidade;

$\vec{n}$: vetor normal;

AR : = razão de aspeto inicial da fibra;

B_{66} e C_{66} : notações contraídas dos tensores de quarta ordem B_{1212} e C_{1212} , respectivamente.

b_i , c_i e d_i : coeficientes dependentes das propriedades reológicas dos componentes viscoelásticos;

B_{mnlk} e C_{mnlk} : tensores de quarta ordem;

C : constante;

Ca : número de capilaridade;

d , μ e λ : parâmetros fenomenológicos;

D : diâmetro de partículas;

D : parâmetro de deformabilidade;

De : numero de Deborah ou Weissenberg;

dp_1 , dp_2 e dp_3 : queda de pressão ao longo da matriz elongacional;

$e_{I(ij)}(t)$: tensor taxa de deformação na interface;

$G(t, \gamma)$: módulo de relaxação;

$G^*(\omega)$: módulo de cisalhamento complexo da emulsão;

$G_d^*(\omega)$: módulos de cisalhamento complexo da fase dispersa ;

$G_m^*(\omega)$: módulos de cisalhamento complexo da matriz;;

G : tensor morfológico ou de morfologia;

G' : módulos dinâmicos de armazenamento;

$G'_d(\omega)$: módulo de armazenamento da fase dispersa;

$G'_m(\omega)$: módulo de armazenamento da fase matriz;

G'' : módulos dinâmicos de perda;

$G''_d(\omega)$: módulo de perda da fase dispersa;

$G''_m(\omega)$: módulo de perda da fase matriz;

$H(\lambda)$: espectro de relaxação;

H_1 e H_2 : altura dos canais da matriz de extensão;

K : razão de viscosidades;

k_R : coeficientes dependentes de K e AR ;

$L(\tau)$: metade do comprimento da fibra para um tempo τ ;

L , B e W : semi-eixos da elipsóide;

L : tensor de velocidade;

L_c : razão entre o volume e a área de superfície da gota elipsoidal;

n : número total de gotas da fase dispersa;

N_1 : tensão normal primária;

n_1 : velocidades de alimentação;

N_2 : nitrogênio;

n_2 : velocidades da rosca;

n_i e n_j : componentes do vetor normal à superfície da interface;

P : pressão isotrópica;

P_1, P_2, P_3 e P_4 : Pressões ao longo da matriz de extensão;

Q : área da interface por unidade de volume;

Q : área interfacial;

q_{ij} : tensor de interface;

q_{ijo} : tensor da interface;

Q_o : área interfacial por unidade de volume

R e L : raio e comprimento do capilar, respectivamente;

R : raio da gota esférica;

r_1 : taxa de relaxação de primeira ordem;

r_2 : taxa de relaxação de primeira ordem;

R_e : raio de uma esfera com volume igual ao da gota antes da
deformação;

R_f : raio da gota em forma de fibra em função do tempo;

R_g : raio da gota em forma de elipsóide em função do tempo;

R_i é o raio da i -ésima gota;

R_i : i -ésimo raio da i -ésima gota da fase dispersa;

R_n : raio médio;

R_{of} : raio inicial da gota em forma de fibra;

R_{og} : raio inicial da gota em forma de elipsóide inserida;

R_v : raio volumétrico médio;

R_v : raio volumétrico médio;

S : superfície total da interface;

t : tempo de retração;

t : tempo;

V : volume de controle arbitrário;

W : largura da matriz de extensão;

λ_1 e λ_2 : parâmetros de forma;

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. MISTURAS POLIMÉRICAS

As pesquisas visando o desenvolvimento de materiais de alto desempenho levaram ao estudo de misturas poliméricas (ANEXO A). A obtenção destas pela simples mistura mecânica de polímeros resulta em custos de desenvolvimento muito baixos quando comparado ao custo de desenvolvimento de novas moléculas. Isto, somado à possibilidade de combinar propriedades, faz das misturas poliméricas uma alternativa extremamente interessante no desenvolvimento de novos materiais a partir de materiais bem conhecidos.

Os estudos no campo das misturas poliméricas foram inicialmente direcionados à obtenção de misturas homogêneas. Entretanto, os polímeros são na sua maioria imiscíveis termodinamicamente (ANEXO B). Assim, os polímeros formam, quando misturados, um produto não homogêneo contendo duas ou mais fases distintas. A imiscibilidade termodinâmica nas misturas poliméricas não constitui, necessariamente, uma característica negativa desde que o grau de dispersão das fases dentro do sistema seja controlado e exista uma determinada compatibilidade entre os componentes (ANEXO

C), fator determinante nas propriedades físico-mecânicas do produto final (DEMARQUETTE [1994B]). Conseqüentemente, durante as últimas três décadas, a heterogeneidade das misturas poliméricas tem sido estudada para aproveitar a capacidade das mesmas atingirem propriedades superiores à de suas fases isoladamente. Esta característica possibilitou que as misturas poliméricas pudessem ser empregadas em um vasto campo de aplicações, com especial destaque para os ramos das indústrias de embalagens, automóveis, e aeronaves, bem como das indústrias de bens de consumo em geral (eletrodomésticos, computadores, utensílios, etc. (DEMARQUETTE [1994B])).

Tanto a compatibilidade como a miscibilidade entre os componentes de um sistema polimérico podem ser avaliados através da análise da morfologia das misturas, assim como das medidas de tensão interfacial entre seus componentes. As propriedades das misturas poliméricas dependem diretamente do tipo de morfologia, ou seja, da distribuição espacial de suas macromoléculas em escala macroscópica. Esta distribuição é função das propriedades termodinâmicas, reológicas e interfaciais das fases constituintes da mistura, além da composição e das condições de processamento (UTRACKI [1998]).

Como foi dito anteriormente, através da morfologia das misturas poliméricas, é possível avaliar a compatibilidade dos componentes de uma

mistura, ou seja, estudar a influência da adição de compatibilizantes, agentes modificadores de interface, visando estados de mistura para os quais as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Portanto, o controle da morfologia das misturas poliméricas constitui um dos mais importantes fatores no desenvolvimento tecnológico e econômico das misturas poliméricas, sendo atualmente um relevante campo de pesquisa, tanto em nível tecnológico quanto acadêmico.

Uma ampla abordagem sobre os principais aspectos referidos nesta introdução, relacionados ao histórico, conceitos, obtenção, compatibilização, reologia, dinâmica, técnicas de caracterização, etc., pode ser encontrada nas seguintes literaturas: UTRACKI [1990], DEMARQUETTE [1994B], SØNDERGAARD E LYGAAE-JØRGENSEN [1995, 1995^a], CARREAU [1997], DE LA CRUZ [1998], HIGGINS E FERNANDEZ [1998], KAWAGUCHI [1998], KOPKINS [1998], SAKURAI [1998], UTRACKI [1998], WATANABE [1998], DEANIN E MANION [1999], WOOD [1999].

1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA DE ESTUDO

Como foi visto na introdução o controle da morfologia constitui um dos fatores mais importantes no desenvolvimento tecnológico e econômico das misturas poliméricas. Durante o processamento, as misturas poliméricas estão sujeitas a vários tipos de deformações, em virtude da complexidade da geometria dos equipamentos utilizados nas operações de transformação. A morfologia e, conseqüentemente, as propriedades dos polímeros e de suas misturas são determinadas por estas deformações, que podem ser: de cisalhamento, quando uma superfície do fluido polimérico desloca-se em relação a uma outra paralela; ou de extensão, quando acontece a elongação do fluido polimérico. Dependendo das magnitudes destas deformações um polímero terá um comportamento no regime de viscoelasticidade linear ou não linear. No caso de misturas poliméricas miscíveis existem descrições matemáticas bem fundamentadas para o estudo dos comportamentos viscoelásticos (DEALY [1990]). Entretanto, para as misturas imiscíveis a obtenção de equações constitutivas que descrevam o comportamento reológico destes materiais ainda é objeto de estudo.

Varias técnicas experimentais e modelos matemáticos têm sido desenvolvidos com o intuito de avaliar a relação entre morfologia e propriedades das misturas poliméricas. Trabalhos de desenvolvimento de modelos matemáticos para prever a evolução da morfologia de misturas poliméricas têm sido direcionados a estabelecer uma relação direta entre morfologia e fluxo de deformação (DOI E OHTA [1991], LEE E PARK [1994], MO, ZHOU AND YU [2000], BOUSMINA ET AL. [2001], WU, ZINCHENKO AND DAVIS [2002], JACKSON AND TUCKER [2003], YU ET AL. [2004]). Entretanto, os modelos matemáticos apresentados ainda possuem limitações que impedem uma descrição fidedigna do comportamento reológico de misturas poliméricas sob deformação, em particular das compatibilizadas, principalmente pela natureza viscoelástica dos polímeros e pelos efeitos de interface, tais como coalescência e quebra da fase dispersa. Na maioria dos casos, estes modelos aplicam-se a um grupo determinado de misturas poliméricas e a uma faixa de concentrações, gerando resultados polêmicos e em alguns casos até contraditórios, o que mostra a complexidade do assunto sobre a definição da morfologia de misturas poliméricas.

Neste trabalho, um estudo sobre a reologia de uma mistura polimérica imiscível de polipropileno (PP) com poliamida (PA-6) compatibilizada com polipropileno maleado (PP-g-MAH), assim como sua relação com a morfologia foi realizado. Em particular, os comportamentos de

viscoelasticidade linear e não linear desta mistura polimérica foram estudados. O comportamento linear foi estudado através do equilíbrio da morfologia da mistura polimérica e a resposta reológica resultante da natureza viscoelástica das fases. Já o comportamento não linear foi estudado a partir da resposta reológica da mistura polimérica quando submetida a um intenso fluxo de deformação de cisalhamento oscilatório e de extensão e da evolução morfológica resultante destas deformações.

1.3. OBJETIVO DO PROJETO DE PESQUISA

O objetivo específico do presente trabalho consiste no estudo do comportamento de viscoelasticidade linear e não linear de misturas PP/PA-6 sob o ponto de vista da morfologia e características das fases e interface, além da influência da adição do compatibilizante PP-g-MAH nestes parâmetros, correlacionando os resultados experimentais com modelos teóricos que prevêm o comportamento de viscoelasticidade linear e não linear de misturas poliméricas imiscíveis.

1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido da seguinte maneira: no **CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL**, os materiais, equipamentos e testes utilizados são descritos. No **CAPÍTULO 3. MODELOS DE VISCOELASTICIDADE LINEAR E NÃO LINEAR**, os modelos utilizados em nosso trabalho com o intuito de prever o comportamento reológico de misturas poliméricas nestes regimes são apresentados. O **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**, resume os principais resultados do trabalho. No **CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES**, são apontadas as principais conclusões resultantes da pesquisa. No **CAPÍTULO 6. CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO**, trabalhos decorrentes desta pesquisa são apresentados. O trabalho é finalizado com o **CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA**.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo, são apresentadas as principais características dos materiais utilizados, assim como os equipamentos, testes e procedimentos experimentais usados na obtenção das amostras e na realização dos diferentes ensaios experimentais.

2.1. MATERIAIS

2.1.1. INTRODUÇÃO

As poliamidas são materiais de engenharia bastante utilizados, por possuírem boa resistência mecânica, boa resistência química, resistência ao desgaste, bom comportamento ao deslizamento entre outras características. Porém, as poliamidas possuem característica higroscópica. De forma geral, a absorção de umidade favorece a diminuição da rigidez, que diminui a possibilidade de trincas, mas ao mesmo tempo promove alterações no dimensional do produto. Misturas de

poliamida com polipropileno, quando bem sucedidas, permitem trabalhar em um equilíbrio entre boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional. Isto porque, através da mistura é possível combinar as boas propriedades de processabilidade e permeabilidades a gases e graxas das poliamidas com as propriedades de permeabilidade à água do polipropileno. Entretanto, a poliamida e o polipropileno são polímeros imiscíveis pelo qual sua mistura resulta em morfologias grossas com partículas grandes ($d \leq 50 \mu\text{m}$) (UTRACKI [1998]), facilmente deformáveis em fibras. A morfologia é sensível à concentração, tensão de deformação e temperatura, principalmente perto da composição de inversão de fase.

Neste trabalho foram utilizados polipropilenos (PP) e poliamidas 6 (PA-6) comerciais. A mistura foi compatibilizada usando polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH) visando reduzir o tamanho de partícula e com isto melhorar a adesão entre as fases e estabilizar a morfologia (APÊNDICE A (FIGURA AP1.)).

2.1.2. MATERIAIS UTILIZADOS

Dada a complexidade do processamento e da realização de ensaios reológicos para misturas de PP/PA foram testados dois tipos de

especificações para cada polímero. A **TABELA 2.1.** apresenta o resumo das características dos materiais selecionados após testes preliminares de processamento e reologia (**APÊNDICE B**).

TABELA 2.1. Materiais utilizados.

Polímero	Especificação	Fornecedor	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de fusão (°C)	Índice de fluidez (g/10')
PP	TS6100	Polibrasil	0,91	163	16,5
PP-g- MAH	Orevac 18729	Atofina	0,91	160	4,5
PA-6	Mazmid B260	Mazza Ferro	1,14	220	27,5

Alem das características apresentadas na **TABELA 2.1.** a PA-6 (B260) possui 1,3 % de absorção de umidade e o PP-g-MAH (Orevac 18729) possui 0,1% de anidrido maleico.

2.2. COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

A partir dos materiais apresentados na **TABELA 2.1.** foram elaboradas as misturas de polipropileno e poliamida 6 (PP/PA-6) nas composições 99/01, 90/10, 80/20 e 70/30. Também foram elaboradas as misturas de PP/PA-6 compatibilizadas com polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP/PP-g-MAH/PA-6) nas composições: 49,5/49,5/1, 85/5/10, 80/10/10, 75/15/10, 70/20/10, 65/25/10, 60/30/10, 55/35/10, 50/40/10,

45/45/10, 40/40/20 e 35/35/30. Esta diversidade de composições permite estudar a relação entre a morfologia e a resposta reológica das misturas, assim como os fenômenos de quebra e coalescência em misturas imiscíveis, uma vez que estes fenômenos estão relacionados com a probabilidade de choques e a densidade espacial das gotas da fase dispersa. A compatibilização de uma blenda polimérica caracteriza-se pela estabilização de sua morfologia, a eliminação da coalescência e diminuição da tensão interfacial entre as fases da blenda (SUNDARARAJ E MACOSKO [1995]). Em blendas poliméricas com pequenas concentrações da fase dispersa, não existe coalescência (LEPERS ET AL. [1999]), deste modo, a influência da adição de compatibilizantes na tensão interfacial de blendas poliméricas pode ser investigada separadamente do fenômeno de coalescência.

A seguir são apresentados os aspectos relativos ao processamento das misturas.

2.3. PROCESSAMENTO DAS MISTURAS

Misturas de PP/PA-6 foram processadas utilizando um misturador Haake modelo Rheomix 600p e uma extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW16, ambos equipamentos acoplam-se a um medidor de torque

Haake modelo PolyLab 900 e localizam-se no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Ambos os processamentos, no misturador e na extrusora, foram realizados com 2% em massa de antioxidante Ciba IRGANOX B1171, com temperatura de fusão superior a 156°C e 1% em massa de Estearato de Zinco Extra Leva que atua como lubrificante, antiaderente, desmoldante e estabilizante, e que tem temperatura de fusão entre 120 e 130°C.

A **TABELA 2.2.** apresenta as condições de processamento que foram testadas no misturador. Os resultados destes processamentos são discutidos no **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

TABELA 2.2. Condições de processamento no Misturador.

Objetivo	Determinar parâmetros iniciais para a extrusão			
Tipo de rotação	Inversa			
Volume de amostra (cm ³)	69 (*)			
Parâmetros avaliados	Fusão	Homogeneização		Degradação
Tempos de processamento testados (min)	3	5		8
Velocidades de rotação testadas (rpm)	30	50	80	100

*MIN E WHITE [1985]

O processamento das misturas através do processo de extrusão permitiu estudar a resposta reológica das misturas quando submetidas a fluxos de cisalhamento e extensão, assim como monitorar as mudanças

morfológicas em função dos segmentos e seqüências dos elementos de rosca utilizados.

O processamento das misturas poliméricas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 através do processo de extrusão é complexo devido principalmente à absorção de umidade da PA-6 e à diferença significativa entre os valores de temperatura de fusão da PA-6 e do PP. Para minimizar estes problemas foi feita a secagem prévia dos materiais à temperatura de 90°C por 120hr a vácuo, assim como a extração de gases durante o processo de extrusão através de uma válvula e uma bomba de sucção. Esta válvula limita o processamento, pois quando a pressão na saída da extrusora atinge um valor maior que um crítico, o material recua e a válvula de degasificação é obstruída. Considerando que no processo de extrusão é necessário trabalhar com valores de pressão altos para se obter fluxos estáveis é preciso então otimizar os parâmetros de extrusão para não obstruir a saída de gases e ao mesmo tempo não comprometer a estabilidade da mistura. A pressão na saída da extrusora depende da velocidade de alimentação e da velocidade de rotação das roscas. Por isso, estes parâmetros e a temperatura ao longo da extrusora, foram otimizados. A **TABELA 2.3.** apresenta as variantes que foram testadas na otimização dos parâmetros de processamento. Os resultados obtidos são discutidos no **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

TABELA 2.3. Condições de processamento na Extrusora.

Velocidades de alimentação, n_1 (rpm)	22,5		37,5		30
Velocidades da rosca, n_2 (rpm)	50		150		100
Zonas de aquecimento	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Perfil de Temp. 1	220	225	230	235	240
Perfil de Temp. 2	230	240	240	240	240
Perfil de Temp. 3	260	260	260	260	260
Perfil de Temp. 4	240	250	250	250	250

A FIGURA 2.1. apresenta o perfil da rosca usado na extrusão das misturas avaliadas nesta pesquisa.

FIGURA 2.1. Perfil das roscas utilizados no processo de extrusão.

Pode ser visto na FIGURA 2.1. que o perfil de rosca utilizado está dividido em nove zonas. A descrição funcional de cada uma destas zonas é relatada no APÊNDICE C.

Na saída da extrusora foi acoplado um capilar com diâmetro interno igual a 3mm dependendo para o processamento dos materiais ou uma matriz alongacional para a realização de ensaios de fluxo de extensão. A FIGURA

2.2. mostra a sequência do processo de extrusão. Pode ser visto que após a extrusão o extrudado foi puxado por uma esteira elétrica passando por uma banheira de água e granulado para realizar análise morfológica e ensaios de reometria rotacional.

FIGURA 2.2. Esquema da linha de processamento por extrusão.

2.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

O estudo da morfologia das misturas poliméricas é fundamental não somente pela sua relação com as propriedades da mistura como também pela sua importância na avaliação de modelos matemáticos que prevêm o comportamento reológico das misturas poliméricas.

A morfologia das misturas poliméricas processadas tanto no misturador como na extrusora, assim como as amostras utilizadas nos testes de reologia rotacional, com reômetro de tensão e deformação controlada, antes e após os ensaios experimentais, foram analisadas por microscopia

eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio da marca “Cambridge”, modelo “Stereoscan” 240, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Todas as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido. Fraturas longitudinais e transversais foram cobertas com ouro para a visualização no microscópio, foi utilizado um “sputter coater” da marca “Balzers”, modelo SCD 050.

Neste trabalho a análise morfologia limitou-se a determinar o tipo de morfologia obtido após submeter as misturas poliméricas a diferentes tipos de fluxos, assim como identificar a eventual existência de efeitos de interface, tais como fenômenos de coalescência ou quebra de gotas da fase dispersa. No caso das morfologias do tipo dispersão de gotas em uma fase contínua, o tamanho e a fração volumétrica da fase dispersa foram determinados pela análise de fotografias digitalizadas utilizando-se um programa de computador específico. Na quantificação do tamanho da fase dispersa foi utilizada a correção de Saltikov (UNDERWOOD [1970]). Esta correção baseia-se na análise da área de seções circulares, obtidas por microscopia. Intervalos de tamanhos da fase dispersa são definidos em relação à seção de maior área. O objetivo é determinar o número de partículas por unidade de volume através de uma imagem bidimensional. A correção de SALTNIKOV [1970] leva em consideração distribuições

polidispersas e também o fato da fratura das amostras não ocorrer, necessariamente, no seu diâmetro real.

O raio volumétrico médio (R_v) e o raio numérico médio (R_n) foram calculados por:

$$R_v = \frac{\sum_i R_i^4}{\sum_i R_i^3} \quad (2.1)$$

$$R_n = \frac{\sum_i R_i}{n} \quad (2.2)$$

onde: R_i =i-ésimo raio da i-ésima gota da fase dispersa, n =número total de gotas da fase dispersa.

2.5. VISCOELASTICIDADE LINEAR

O comportamento reológico de um material polimérico no regime de viscoelasticidade linear corresponde a deformações e a taxas de cisalhamento pequenas onde a morfologia das misturas poliméricas não é afetada (FERRY [1980], DEALY [1999]). Nesta pesquisa o comportamento de viscoelasticidade linear de misturas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 foi estudado em um reômetro rotacional SR-5000, marca Rheometric Scientific, na configuração de placas paralelas instalado no Departamento de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Os ensaios de reometria rotacional foram realizados numa temperatura de 240°C e espaçamento entre placas de 0,67mm. As amostras de polímeros utilizadas consistiam de discos prensados com diâmetro de 25mm e espessura de 1,5mm (**APÊNDICE D (EQUAÇÃO AP1 e TABELA AP1)**). Três tipos de testes foram realizados para o estudo da resposta reológica das misturas poliméricas no regime de viscoelasticidade linear: varredura de tempo, varredura de tensão, cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes. Em todos os testes, as amostras foram mantidas em atmosfera de nitrogênio (N₂) comum para efeitos de minimização de degradação por oxidação.

O comportamento reológico das misturas poliméricas de PP/PA-6 também foi estudado através de ensaios nos quais é monitorada a evolução da forma de uma gota deformada em fibra ou elipsóide, respectivamente, até atingir a forma esférica, sendo que a gota é inserida em uma matriz de consideração infinita. As características destes ensaios e seus procedimentos serão discutidos a seguir.

2.5.1. TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TEMPO

A resposta reológica dos materiais poliméricos deve ser estudada com o conhecimento prévio da sua estabilidade térmica. Testes dinâmicos

de varredura de tempo permitem monitorar a viscosidade complexa, η^* , ao longo do tempo. Geralmente valores constantes de viscosidade indicam estabilidade térmica e quedas acentuadas caracterizam estados de degradação do material. Entretanto, para a poliamida e o polipropileno deverão ser considerados fenômenos como cisão de cadeia e ramificações. Neste teste uma amostra de material é submetida a uma tensão de cisalhamento oscilatória de amplitude, σ , e uma frequência, ω , para uma dada temperatura. A TABELA 2.4. resume as condições experimentais utilizadas neste teste.

TABELA 2.4. Parâmetros para a varredura de tempo.

Parâmetro	PP	PA-6
Tensão	40 Pa	30 Pa
Frequência	1 rad/s	
Temperatura	240°C	
Tempo do Ensaio	5 horas	
Atmosfera	Nitrogênio	

No **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**, são apresentados os resultados obtidos experimentalmente.

2.5.2. TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TENSÃO

Para estudar a resposta reológica dos materiais poliméricos no regime de viscoelasticidade linear é necessário garantir que os testes

experimentais sejam feitos dentro dos limites mínimo e máximo de tensão de cisalhamento, que garantem a obtenção de medidas acima da resolução mínima do aparelho e antes da manifestação da viscoelasticidade não linear dos materiais, respectivamente. Testes dinâmicos de varredura de tensão permitem estudar o comportamento dos módulos dinâmicos de perda, G'' , e de armazenamento, G' , em função da amplitude da tensão aplicada para uma frequência fixa, delimitando a região para a qual estes módulos independem da tensão de cisalhamento ou deformação imposta ao polímero, quando solicitados mecanicamente em um fluxo de cisalhamento oscilatório.

Nesta pesquisa foram realizados testes com valores de frequências entre 0,01 e 500rad/s, de modo que o comportamento dos materiais em baixas e altas frequências pudesse ser analisado. A tensão de cisalhamento variou de 1 a 10.000Pa. No **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**, são apresentados os resultados obtidos experimentalmente.

2.5.3. TESTE DE CISALHAMENTO OSCILATÓRIO DE BAIXAS AMPLITUDES

O teste de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA) oferece importantes informações sobre a resposta reológica dos materiais poliméricos no regime de viscoelasticidade linear. Depois de definidos

experimentalmente os limites de tensão nos quais a resposta reológica corresponde ao comportamento de viscoelasticidade linear (**2.6.2. TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TENSÃO**), uma tensão de cisalhamento oscilatória de amplitude constante e frequência variável é aplicada, provocando uma leve perturbação dos materiais. No caso das misturas poliméricas com morfologia de dispersão de gotas, a perturbação provocada é suficiente para deformar e alinhar as gotas segundo a variação da tensão aplicada. No momento que a tensão de cisalhamento decresce no tempo, a tensão interfacial atua restaurando a forma esférica original das gotas, isto é, relaxando as gotas. Neste trabalho os testes de COBA foram arquitetados para faixas de frequências de 500 a 0,01rad/s. Os valores de tensão utilizados variaram em função da frequência de modo a garantir o comportamento de viscoelasticidade linear dos materiais, os valores de tensões de cisalhamento utilizados encontram-se no **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**.

2.5.4. ENSAIO DINÂMICO DE GOTAS DEFORMADAS

Um dos principais parâmetros considerados no estudo do comportamento reológico de misturas poliméricas no regime de

viscoelasticidade linear é a tensão interfacial. Neste trabalho foram realizados ensaios dinâmicos para avaliar a tensão interfacial através da análise da evolução da forma de gotas de PA-6 deformadas previamente em fibras ou elipsóides, respectivamente, até atingir a forma esférica, sendo que cada gota foi inserida numa matriz de PP de consideração infinita (APÊNDICE E). Para a realização dos ensaios, os materiais foram carregados entre duas lamínulas de vidro e então, colocados no interior de um estágio quente (Mettler FP-90). A temperatura foi elevada até 180°C com taxa de aquecimento de 20°C/s. O sistema foi mantido nesta temperatura até obter uma homogeneização total da matriz. Após o polímero matriz ter envolvido uniformemente ao polímero inserido, a temperatura foi elevada a 240°C. A visualização do processo de retração foi feita através do uso de um microscópio óptico acoplado a uma câmara CCD, através da qual foram tomadas fotos do processo de retração. Em nosso estudo, as dimensões da forma de doze gotas evoluindo desde o formato de fibra até esfera foram medidas em função do tempo e usadas nos cálculos da tensão interfacial, para mais detalhes dos modelos dinâmicos na avaliação da tensão interfacial vide PALMER [2001]. No CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO são apresentados os resultados obtidos.

2.6. VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR

A resposta reológica das misturas poliméricas imiscíveis no regime de viscoelasticidade não linear corresponde a deformações e taxas de cisalhamento ou extensão para as quais a morfologia é modificada. Nesta pesquisa o comportamento de viscoelasticidade não linear de misturas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 foi estudado para dois tipos de fluxos. Fluxos de cisalhamento e fluxos de extensão. O fluxo de extensão foi estudado através de testes de cisalhamento simples para baixas taxas de tensão de cisalhamento e de ensaios de relaxação de tensão, utilizando um reômetro rotacional SR-5000, marca Rheometric Scientific e um reômetro de deformação controlada, modelo ARES da “Rheometrics”, respectivamente. Os ensaios foram realizados à temperatura de 240°C na configuração de cone-placa. Em todos os testes, as amostras foram mantidas em atmosfera de nitrogênio (N₂) comum para efeitos de minimização de degradação por oxidação.

O fluxo de extensão foi estudado através de uma matriz de extensão montada em uma extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW16, acoplada em um medidor de torque Haake modelo Polylab 900 localizado no

Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, projeto FAPESP 00/02744-6. A seguir, as principais características dos testes realizados serão mostradas. Também, uma descrição detalhada do princípio de funcionamento da matriz de extensão será apresentada no item **2.7.2. FLUXO DE EXTENSÃO**.

2.6.1. TESTE DE CISALHAMENTO SIMPLES DE BAIXAS TAXAS DE CISALHAMENTO

O teste de cisalhamento simples de baixas taxas de cisalhamento foi realizado submetendo amostras de misturas poliméricas a um degrau de taxa de cisalhamento constante, $\dot{\gamma}$. O objetivo deste teste é estudar o comportamento de grandezas como viscosidade e tensão dependentes da taxa de cisalhamento em função do tempo, as quais dependem da evolução da morfologia das correspondentes misturas poliméricas. A **TABELA 2.5.** resume as condições experimentais utilizadas neste teste. Os valores de taxa de cisalhamento apresentados na **TABELA 2.5.** foram arquitetados visando obter resolução suficiente na resposta reológica dos materiais para o limite inferior e integridade física das amostras para o limite superior.

Taxas de cisalhamento superiores a 1s^{-1} resultaram em perda de parte da amostra durante o ensaio, invalidando a resposta experimental. A duração de cada ensaio foi determinada de modo a atingir a região de estado estacionário do comportamento reológico das misturas poliméricas, a qual depende da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$. Os resultados experimentais obtidos através dos testes de cisalhamento simples encontram-se no **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

TABELA 2.5. Parâmetros para o cisalhamento simples de baixas taxas de cisalhamento.

Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Tempo (s)	
	Misturas não compatibilizadas	Misturas compatibilizadas
0,1	500	500
0,5	20 e 100	500
1	500	500

2.6.2. TESTE DE RELAXAÇÃO DE TENSÃO

Neste tipo de ensaio, uma deformação constante (γ) é imposta repentinamente à amostra, assumindo-se que a mesma é instantaneamente deformada. A amostra é permitida a relaxar, e o módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ é medido como função do tempo. A medida da magnitude do módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ ao longo do tempo é realizada até que seu valor seja

compatível com a mínima resolução do transdutor do reômetro para este parâmetro.

No caso das misturas poliméricas, o módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ está relacionado à da morfologia das mesmas. Portanto, o conhecimento sobre o módulo de relaxação não linear pode oferecer importantes informações sobre a morfologia de misturas poliméricas. Nesta pesquisa, a deformação (γ) foi variada de 10 a 400%, e a temperatura fixada em 240°C. A **FIGURA 2.3.** mostra uma representação do fluxo de deformação imposto, assim como da resposta típica do módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) de um polímero submetido a um ensaio de relaxação de tensão.

FIGURA 2.3. Ensaio de relaxação de tensão.

O objetivo da realização de testes de relaxação de tensão é descrever o comportamento de viscoelasticidade não linear das misturas PP/PA e PP/PP-g-MAH/PA-6 por uma equação constitutiva do tipo de Wagner (DEALY [1999]). Os resultados experimentais obtidos através dos testes de cisalhamento simples encontram-se no **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

2.6.3. FLUXO DE EXTENSÃO

A definição mais simples de fluxo de extensão é uma linha de fluxo única no alongamento. Atendendo à direção na qual se produz o alongamento, as geometrias de fluxos de extensão podem ser divididas em três grandes grupos: extensão simétrica, planar e multiaxial (MACOSKO [1994]) A extensão simétrica, pode ser subdividida em uniaxial, quando o alongamento acontece na direção do eixo de simetria do fluxo e biaxial, quando o alongamento acontece na direção radial do fluxo devido a uma compressão na direção do eixo de simetria. A extensão planar é aquela onde a velocidade em uma das direções cartesianas é zero, e a extensão multiaxial é dada pela mistura das anteriores (MACOSKO [1994], DEALY [1995], CARREAU ET AL. [1997]).

Independente da geometria, as medidas reológicas para fluxos de extensão são muito difíceis de serem realizadas, já que a maioria dos equipamentos não consegue atingir o regime permanente; outras dificuldades estão associadas à não existência de uma superfície não deformada, sob a qual a tensão de deformação possa ser aplicada. Devido às grandes mudanças da forma que a amostra desenvolve durante o experimento, torna-se difícil medir e controlar a área transversal e as

tensões desenvolvidas (MACOSKO [1994]). Equipamentos utilizando diferentes tipos de geometrias de extensão têm sido desenvolvidos com a intenção de estimar a viscosidade de extensão (DEALY [1995]). Devido à oportunidade de simular processos de transformação de polímeros e a ampla gama de valores de viscosidade que é possível analisar, equipamentos utilizando geometria de fluxos convergentes produzidos por pressão, geometria de Cogswell, tem sido os mais estudados nos últimos dez anos (ROBINSON ET AL. [1996], LACROIX [1999], MARTYN ET AL. [2000], ZATLOUKAL ET AL. [2002], BEAUPRE E GUPTA [2002]). Através deste tipo de equipamentos, uma “viscosidade de extensão aparente” é calculada e relacionada à verdadeira viscosidade de extensão. A FIGURA 2.4. apresenta a representação esquemática da matriz de extensão utilizada neste trabalho.

FIGURA 2.4. Representação esquemática da matriz de extensão.

Pode ser visto na **FIGURA 2.4.** que a matriz consiste de duas seções de cisalhamento puro, sendo que as mesmas estão acopladas através de um canal de contração abrupta onde existe simultaneamente fluxo de cisalhamento e de extensão. Cada seção de cisalhamento está arquitetada com dois sensores de pressão, localizados no início e fim de cada seção. Destes pontos foram retiradas amostras para a análise morfológica do fluxo elongacional através do resfriamento rápido da matriz.

Desde que a variação da pressão entre a saída e a entrada da seção de extensão dependa da taxa de fluxo no canal, esta variação pode ser usada para a medição indireta da dependência da taxa de deformação com a viscosidade de extensão de um polímero (COGSWELL [1972], BINDING [1988], SARKAR E GUPTA [2000]). Nesta pesquisa, foi desenvolvido uma sub-rotina (APÊNDICE F) utilizando o software “Maple”, a partir das equações do modelo de COGSWELL [1972], para determinar a viscosidade de extensão usando os resultados experimentais de pressão e fluxo volumétrico obtidos com a matriz de extensão mostrada na **FIGURA 2.4.** Como foi visto anteriormente esta matriz foi montada em uma extrusora dupla rosca Haake modelo Rheomix PTW16, acoplada em um medidor de torque Haake modelo Polylab 900.

CAPÍTULO 3. MODELOS DE VISCOELASTICIDADE

O estudo de misturas poliméricas limitou-se em seus inícios à trilogia: mistura, quebra e observação. Polímeros imiscíveis eram misturados com auxílio de um misturador ou uma extrusora, posteriormente a mistura era quebrada e sua morfologia avaliada. Embora este tipo de pesquisa seja fundamental para o estudo do comportamento das misturas, a sua caracterização, assim como o controle da relação: morfologia - propriedades finais após o processamento, dependem da implementação de modelos que descrevam a resposta reológica, assim como a evolução morfológica destas misturas quando submetidas a diferentes deformações.

Os primeiros modelos propostos para o estudo da resposta reológica de misturas poliméricas imiscíveis consideravam que as misturas eram emulsões diluídas (TAYLOR [1932]; BRENNER ET AL. [1964]; SHOWALTER ET AL. [1968]; SCHOLTZ ET AL. [1989]) ou não-diluídas (TAYLOR [1932]; CHOI E SHOWALTER [1975]; GRAEBLING ET AL. [1989]) formadas por fluídos Newtonianos. Esses modelos não se mostraram eficientes para descrever o comportamento reológico de uma mistura polimérica, visto que os polímeros apresentam comportamento viscoelástico. Uma revisão detalhada sobre o

desenvolvimento dos modelos de emulsão diluída, assim como de emulsão não-diluída, de dois fluídos Newtonianos pode ser vista em DEMARQUETTE [1999].

Posteriormente, novos modelos de emulsão foram desenvolvidos considerando a viscoelasticidade dos polímeros (OLDROYD [1953]; PALIERNE [1990]; GRAEBLING ET AL. [1991, 1993A, 1993B, 1994]; GRAMESPACHER E MEISSNER [1992]; BOUSMINA [1999A]). Esses modelos concentraram-se no estudo da resposta reológica, no regime de viscoelasticidade linear, de misturas poliméricas imiscíveis, durante ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. O princípio destes modelos consiste em correlacionar o aumento de elasticidade das misturas na região linear à relaxação das partículas da fase dispersa quando levemente deformadas (PALIERNE [1990]; GRAEBLING ET AL. [1993A, 1993B, 1994]; GRAMESPACHER E MEISSNER [1992]; LACROIX ET AL. [1996, 1997]; BOUSMINA ET AL. [1995]; BOUSMINA [1999A]; XING ET AL. [2000]; MACAÚBAS E DEMARQUETTE [2001]). Esses modelos de emulsão mostraram-se mais eficientes para descrever o comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear de misturas poliméricas sob pequenas deformações a partir da resposta reológica dos componentes da mistura, da tensão interfacial entre os polímeros, assim como da composição e morfologia da mistura (OLDROYD [1953]; BRENNER ET AL. [1964]; SHOWALTER ET AL. [1968]; CHOI E SHOWALTER [1975]; SCHOLTZ ET

AL. [1989]; PALIERNE [1990]; GRAEBLING ET AL. [1989, 1991, 1993A, 1993B, 1994]; GRAMESPACHER E MEISSNER [1992]; BOUSMINA [1999A]). Em nossa pesquisa modelos de viscoelasticidade linear foram utilizados para a caracterização das misturas poliméricas de PP/PA-6 compatibilizadas ou não. Entretanto, o estudo da resposta reológica da mistura polimérica no regime de viscoelasticidade linear não ajuda a entender a operação de mistura nem sua relação com a morfologia e as propriedades mecânicas finais resultantes da mistura, sendo necessário o estudo do comportamento da mistura no regime de viscoelasticidade não linear. Da mesma forma que para o regime linear os primeiros trabalhos considerando a não linearidade foram desenvolvidos para sistemas Newtonianos. Durante a última década foram feitos avanços teóricos e experimentais importantes na reologia de misturas líquidas e misturas poliméricas no regime de viscoelasticidade não linear. Alguns dos mais recentes desenvolvimentos podem ser achados no trabalho de revisão de TUCKER E MOLDENAERS [2002].

De modo geral os modelos propostos para o estudo do comportamento de misturas no regime de viscoelasticidade não linear podem ser divididos segundo três tipos de abordagens para descrever a evolução da estrutura das misturas durante fluxos. A primeira é uma continuação dos trabalhos de Taylor na deformação de uma gota isolada imersa em um médio Newtoniano e homogêneo. Esta abordagem considera o

cálculo do campo de fluxo dentro e fora de uma gota usando fluxo deslizando e expressando a pressão efetiva correspondente e a tensão como uma função do gradiente de velocidade. Esta teoria foi derivada para emulsões diluídas sem interações hidrodinâmicas ou de outra natureza. Muitos esforços foram realizados entre 1970 e 1990 para desenvolver modelos de viscoelasticidade não lineares baseados nesta abordagem. Entretanto, a maioria dos modelos tem restrições referentes a tipo e intensidade de fluxo ou a propriedades reológicas do sistema considerado. As teorias considerando pequenas deformações (BARTHE`S-BIESEL E ACRIVOS [1973]; RALLISON [1980]) são limitadas a campos de fluxo fracos com número de capilaridade pequeno, enquanto teorias considerando grandes deformações (ACRIVOS E LO [1978]; HINCH E ACRIVOS [1979, 1980]; KHAKHAR E OTTINO [1986]) são restringidas a razões de viscosidade muito pequenas. Estas restrições são principalmente devido às técnicas de resolução das equações de deformação de gota. Esta primeira abordagem também é difícil de estender a sistemas com concentrações de fase dispersa devido à drenagem do filme entre partículas e a presença de fenômenos de quebra e coalescência.

Para considerar os fenômenos de quebra e coalescência, a segunda abordagem ignora os detalhes da estrutura e somente a área de superfície total por unidade de volume e a orientação da interface é considerada (DOI E

OHTA [1991]; WAGNER ET AL. [1999]; GRMELA E AIT-KADI [1994, 1998]; BOUSMINA ET AL. [2001]). Embora esta abordagem oferece algumas boas previsões, nenhuma informação pode ser obtida sobre as gotas individuais durante o fluxo para o caso de morfologia de dispersão de gotas. Devido a esta dificuldade, novos esforços foram dirigidos para a análise de morfologia de dispersão de gotas desta vez usando uma rota diferente para descrever a evolução da estrutura durante fluxo. Esta terceira abordagem usa um tensor fenomenológico de segunda ordem para representar a deformação da gota esférica inicial em um elipsóide considerando volume constante e negligenciando fenômenos de quebra e coalescência (MAFFETTONE E MINALE [1998]; WETZEL E TUCKER [2001]; GRMELA ET AL. [2001]; YU ET AL. [2002A, 2002B]; JACKSON E TUCKER [2003]). A evolução do tensor de morfologia foi separada nos termos domínio do fluxo e relaxamento, com alguns parâmetros que podem ser determinados da condição de conservação de volume e da comparação com os resultados da teoria para pequenas deformações. Esta abordagem pode ser derivada da teoria de pequenas deformações de RALLISON [1984].

Recentemente, JACKSON E TUCKER [2003] propuseram um modelo híbrido no qual a teoria para grandes deformações é relacionada com o ponto de transição entre a forma estacionária da gota e o alongamento ilimitado (JACKSON E TUCKER [2003]). O modelo de Jackson e Tucker combina

a teoria de ESHELBY [1957] e a teoria de KHAKHAR E OTTINO [1986]. Jackson e Tucker estenderam a teoria de Eshelby a sistemas com tensão interfacial e então usaram uma regra de mistura para descrever corretamente a relação entre o número de capilaridade e a razão de viscosidade (GRACE [1982]) para toda a gama de razões de viscosidade. O modelo de Jackson e Tucker mostrou bons resultados, exceto para razões de viscosidade próximas a 0,1 onde o modelo não apresenta bom ajustes com os resultados experimentais para grandes deformações.

Outra contribuição importante foi sugerida por WU ET AL. [2002A, 2002B]. Os autores consideraram como uma elipse a forma da gota deformada. Na sua abordagem os autores determinam as velocidades de superfície através de equações integrais definidas para várias razões de viscosidade e formato de gota elipsoidal; e computam a forma elipsoidal através da resolução de problemas de minimização de ajuste da velocidade normal com os resultados das equações integrais para condições de conservação de volume. O trabalho de WU ET AL. [2002A, 2002B] era principalmente numérico e não incluiu o cálculo da tensão associado com a variação da forma de gota.

Recentemente YU E BOUSMINA [2003] mostraram que o tensor morfológico fenomenológico e o fluxo, tipo e intensidade, podem ser correlacionados através de equações integrais definidas. O modelo proposto

por Yu e Bousmina oferece expressões analíticas para a análise reológica e morfológica sem a necessidade de ajuste de parâmetros. As predições do modelo corroboraram-se com diferentes resultados experimentais para deformação estacionária em fluxo de cisalhamento simples, cisalhamento escalonado transiente, relaxamento após cisalhamento escalonado e cisalhamento transiente alongado. Entretanto, os melhores resultados em termos de propriedades reológicas foram obtidos para misturas diluídas, sendo ainda necessária a incorporação dos efeitos viscoelásticos, assim como da adição de compatibilizantes. Neste Capítulo, são apresentados os modelos mais significativos que prevêm o comportamento reológico de misturas poliméricas nos regimes de viscoelasticidade linear e não linear.

3.1. VISCOELASTICIDADE LINEAR

O comportamento de viscoelasticidade linear das misturas poliméricas de PP/PA-6 compatibilizadas ou não foi estudado através de ensaios de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA), utilizando-se a faixa de frequência acessível, experimentalmente, no reômetro de tensão controlada (0,01 a 500rad/s). Os modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999] foram avaliados como forma de descrever o comportamento dinâmico de misturas poliméricas no regime de viscoelasticidade linear. Esta avaliação é possível através da análise da resposta reológica das fases puras no regime de viscoelasticidade linear e de alguns parâmetros que caracterizam a mistura polimérica. As principais características teóricas destes dois modelos serão vistas a seguir, assim como também, alguns modelos correspondentes a métodos dinâmicos de determinação da tensão interfacial.

3.1.1. MODELO DE EMULSÃO DE PALIERNE [1990, 1991]

O modelo de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] considera uma emulsão de concentração arbitrária onde a matriz e a fase dispersa são viscoelásticas. Este modelo é um dos mais utilizados para o estudo do comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear, para o qual a morfologia não é modificada, ou seja, a fase dispersa é levemente deformada, apenas perturbando seu equilíbrio mecânico e revelando importantes características estruturais da mistura polimérica. O modelo também considera que a fase dispersa é composta por esferas com distribuição de tamanho polidispersa e que o comportamento da interface depende da variação da área interfacial e da resistência ao cisalhamento, ambos efeitos dependentes do tempo. Esta última consideração, relativa à interface, possibilita o estudo da influência da adição de compatibilizantes, utilizados para reduzir a tensão interfacial entre dois ou mais polímeros imiscíveis, modificar a morfologia, otimizar a adesão interfacial e melhorar as propriedades da mistura polimérica.

O modelo generalizado de PALIERNE [1990, 1991] descreve o módulo de cisalhamento complexo, $G^*(\omega)$ (ANEXO D), de uma emulsão viscoelástica

em função dos módulos de cisalhamento complexo da matriz, $G_m^*(\omega)$, e da fase dispersa, $G_d^*(\omega)$, esta última formada por gotas esféricas, da tensão interfacial, α , entre as fases da mistura e da quantificação da morfologia, R_i . Assim, o autor escreve:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + 3 \sum_i \frac{\phi_i E_i(\omega)}{D_i(\omega)}}{1 - 2 \sum_i \frac{\phi_i E_i(\omega)}{D_i(\omega)}} \right) \quad (3.1)$$

onde:

$$\begin{aligned} E_i(\omega) = & (G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)) + \frac{4\alpha}{R_i}(5G_m^*(\omega) + 2G_m^*(\omega)) + \\ & + \frac{\beta'(\omega)}{R_i}(23G_d^*(\omega) - 16G_m^*(\omega)) + \frac{2\beta''(\omega)}{R_i}(13G_d^*(\omega) + 8G_m^*(\omega)) + \\ & + 24\beta'(\omega)\frac{\alpha}{R_i^2} + 16\beta''(\omega)\frac{(\alpha + \beta'(\omega))}{R_i^2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} D_i(\omega) = & (2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)) + \frac{40\alpha}{R_i}(G_d^*(\omega) + G_m^*(\omega)) + \\ & + \frac{2\beta'(\omega)}{R_i}(23G_d^*(\omega) + 32G_m^*(\omega)) + \frac{4\beta''(\omega)}{R_i}(13G_d^*(\omega) + 12G_m^*(\omega)) + \\ & + \frac{48\beta'(\omega)\alpha}{R_i^2} + \frac{32\beta''(\omega)(\alpha + \beta'(\omega))}{R_i^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde: $G^*(\omega)$ é o módulo de cisalhamento complexo da emulsão; $G_m^*(\omega)$ e $G_d^*(\omega)$ são os módulos de cisalhamento complexo da matriz e fase dispersa, respectivamente; α é a tensão interfacial; ϕ_i é fração volumétrica

da i -ésima gota; R_i é o raio da i -ésima gota, e $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ são os módulos de dilatação e de cisalhamento interfacial complexo, respectivamente.

Uma vez que a emulsão é deformada, os módulos $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ são relacionados à variação da área interfacial e da tensão local na interface sem alteração da área, respectivamente. Estes parâmetros não são determinados por experimentação direta. Além disso, a contabilização de todas as gotas da fase dispersa fazem com que a utilização do modelo generalizado de PALIERNE [1990, 1991] seja de difícil aplicação para a maioria das misturas poliméricas. Entretanto, uma simplificação deste modelo tem sido empregada com sucesso por alguns autores (GRAEBLING ET AL. [1993], [1993A], GRAEBLING E MULLER [1991], GRAEBLING ET AL. [1994], BOUSMINA ET AL. [1995]), sem prejuízo de representação de dados experimentais. A primeira simplificação é assumir $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ como nulos, ou seja, não há adição de **compatibilizantes** e a tensão interfacial é constante. Portanto, a EQUAÇÃO (3.1), pode ser re-escrita como:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \right) \quad (3.4)$$

sendo:

$$H_i(\omega) = \frac{(4\alpha/R_i)(2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)) + (G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))}{(40\alpha/R_i)(G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)) + (2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))} \quad (3.5)$$

onde: ϕ_i é a fração volumétrica da i-ésima gota de raio R_i ; α é a tensão interfacial entre os polímeros, $G_d^*(\omega)$ e $G_m^*(\omega)$ são os módulos complexos de cisalhamento da fase dispersa e matriz, respectivamente; e ω é a frequência.

A segunda simplificação foi estabelecida por GRAEBLING ET AL. [1993] que observaram que uma vez que a razão entre o raio volumétrico médio, R_v , e o raio médio, R_n , não exceda 2,3 a seguinte igualdade é verdadeira:

$$\sum \phi_i H_i(\omega, R_i) = \phi H(\omega, R_v) \quad (3.6)$$

sendo:

$$R_v = \frac{\sum_i \phi_i R_i}{\sum_i \phi_i} \quad (3.7)$$

$$\phi = \sum_i \phi_i \quad (3.8)$$

onde: ϕ_i é a fração volumétrica da i-ésima gota de raio R_i ; ω é a frequência; R_v é o raio volumétrico médio; e ϕ é fração volumétrica da fase dispersa.

A introdução do raio volumétrico médio é importante, pois como a fração volumétrica das gotas é levada em consideração, uma melhor representação da distribuição do tamanho da fase dispersa é atingida, comparada com o uso de uma média aritmética, R_n . Além disso, com a incorporação do raio volumétrico médio, assume-se que uma distribuição polidispersa de tamanho das gotas da fase dispersa seja monodispersa,

desde que o raio volumétrico médio represente a média característica (BOUSMINA ET AL. [1995]). Assim, assumindo as simplificações descritas, e lembrando que:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (3.9)$$

os módulos dinâmicos (ANEXO D) de uma emulsão viscoelástica podem ser explicitamente escritos como:

$$G'(\omega) = \left(\frac{1}{D}\right)[G'_m(\omega)(B_1B_2 + B_3B_4) - G''_m(\omega)(B_4B_1 - B_2B_3)] \quad (3.10)$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{1}{D}\right)[G'_m(\omega)(B_1B_4 - B_2B_3) + G''_m(\omega)(B_1B_2 + B_3B_4)] \quad (3.11)$$

com:

$$B_1 = C_1 - 2\phi C_3 \quad (3.12)$$

$$B_2 = C_1 + 3\phi C_3 \quad (3.13)$$

$$B_3 = C_2 - 2\phi C_4 \quad (3.14)$$

$$B_4 = C_2 + 3\phi C_4 \quad (3.15)$$

$$D = (C_2 - 2\phi C_4)^2 + (C_1 - 2\phi C_3)^2 \quad (3.16)$$

$$C_1 = \frac{40\alpha}{R_v}(G'_m(\omega) + G'_d(\omega)) + 38(G'_d(\omega)^2 - G''_d(\omega)^2) + \\ + 48(G'_m(\omega)^2 - G''_m(\omega)^2) + 89(G'_m(\omega)G'_d(\omega) - G''_m(\omega)G''_d(\omega)) \quad (3.17)$$

$$C_2 = \frac{40\alpha}{R_v}(G''_m(\omega) + G''_d(\omega)) + 96G'_m(\omega)G''_m(\omega) + 76G'_d(\omega)G''_d(\omega) + \\ + 89(G''_m(\omega)G'_d(\omega) + G'_m(\omega)G''_d(\omega)) \quad (3.18)$$

$$C_3 = \frac{4\alpha}{R_v} (2G'_m(\omega) + 5G'_d(\omega)) - 16(G'_m(\omega)^2 - G''_m(\omega)^2) + \\ + 19(G'_d(\omega)^2 - G''_d(\omega)^2) - 3(G'_m(\omega)G'_d(\omega) - G''_m(\omega)G''_d(\omega)) \quad (3.19)$$

$$C_4 = \frac{4\alpha}{R_v} (2G''_m(\omega) + 5G''_d(\omega)) - 32G'_m(\omega)G''_m(\omega) + \\ + 38G'_d(\omega)G''_d(\omega) - 3(G''_m(\omega)G'_d(\omega) + G'_m(\omega)G''_d(\omega)) \quad (3.20)$$

onde: $G^*(\omega)$ é o módulo de cisalhamento complexo; $G'_d(\omega)$ e $G''_d(\omega)$ são os módulos de armazenamento e perda da fase dispersa, respectivamente; $G'_m(\omega)$ e $G''_m(\omega)$ são os módulos de armazenamento e perda da matriz, respectivamente; R_v é o raio volumétrico médio; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; e α é a tensão interfacial entre os polímeros da mistura.

A **FIGURA 3.1.** mostra a simulação do comportamento de viscoelasticidade linear de misturas poliméricas, segundo o modelo de Palierne (GRAEBLING ET AL. [1993]) simplificado. Pode ser visto que no caso de uma mistura polimérica viscoelástica, um platô no módulo de armazenamento, $G'(\omega)$. Este platô tem sido associado à deformação das gotas da fase dispersa na região de baixas frequências. O platô é causado pela ação da tensão interfacial que faz com que as gotas deformadas retornem a sua forma de equilíbrio esférico, causando, então, um aumento da elasticidade do material. O módulo e extensão do platô são extremamente

sensíveis à morfologia, R_v , das misturas poliméricas, fração volumétrica da fase dispersa e tensão interfacial entre as fases, e sua caracterização tem sido utilizada como meio de quantificação da morfologia de misturas poliméricas (FRIEDRICH ET AL. [1995]).

FIGURA 3.1. Viscoelasticidade linear de misturas poliméricas Newtonianas e viscoelásticas (GRAEBLING ET AL [1993]).

JACOBS ET AL. [1999] trabalharam no modelo simplificado de PALIERNE [1990, 1991], enfatizando a determinação dos módulos $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ para uma mistura polimérica compatibilizada. Este trabalho foi inspirado nas observações de RIEMANN ET AL. [1997] que relataram mudanças na morfologia, no comportamento reológico e ocorrência de relaxações atribuídas ao compatibilizante para uma mistura composta de poliestireno e

poli(metacrilato de metila) (PS/PMMA), compatibilizada com copolímeros P(S-b-MMA) e P(CHMA-b-MMA). O objetivo era quantificar os tempos de relaxação da forma das gotas (λ_F) e do compatibilizante (λ_β). Segundo o modelo de PALIERNE [1990, 1991] o estado de tensão na interface é caracterizado pelas contribuições de um tensor isotrópico relacionado à tensão interfacial e de um tensor não isotrópico relacionado à deformação interfacial. O tensor de tensão interfacial é dado por:

$$\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij} + \beta_{ij} \quad (3.21)$$

com:

$$\beta_{ij}(\omega) = \frac{\beta'(\omega) \delta_{ij} \gamma_{kk}}{2} + \beta''(\omega) \left(\gamma_{ij} - \frac{\gamma_{kk} \delta_{ij}}{2} \right) \quad (3.22)$$

onde: i, j é 1,2, considerando uma interface bi-dimensional; α é a tensão interfacial; δ_{ij} é conhecido como a delta de Kronecker; $\alpha \delta_{ij}$ é o tensor isotrópico da tensão interfacial; β_{ij} é o tensor dinâmico e não isotrópico da interface; γ_{ij} é o tensor de deformação interfacial; $\beta'(\omega)$ é o módulo de dilatação interfacial complexo; $\beta''(\omega)$ é o módulo de cisalhamento interfacial; e ω é a frequência.

O tensor dinâmico da interface β_{ij} é formado por um módulo complexo de dilatação interfacial ($\beta'(\omega)$), relacionado à variação relativa da área e de um módulo complexo de cisalhamento interfacial ($\beta''(\omega)$), relacionado ao cisalhamento sem mudança da área. Portanto, segundo o modelo de PALIERNE

[1990, 1991], todas as propriedades da interface de uma mistura polimérica compatibilizada podem ser descritas pela tensão interfacial, e pelos módulos $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$.

Através da análise das EQUAÇÕES (3.1), (3.2) e (3.3), JACOBS ET AL. [1999] observaram que os módulos $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ resultam em uma ambigüidade, pois representam termos de mesma estrutura matemática. Esta ambigüidade viria da utilização do modelo de PALIERNE [1990, 1991] para uma simples determinação destas funções. Portanto, JACOBS ET AL. [1999] tiveram que prosseguir a análise do modelo PALIERNE [1990, 1991], assumindo $\beta'(\omega)=0$ ou $\beta''(\omega)=0$. Além das simplificações realizadas por GRAEBLING ET AL. [1993], JACOBS ET AL. [1999] tiveram que considerar as fases da mistura polimérica como sendo Newtonianas. Para efeitos de simplificação de notação em seu trabalho, JACOBS ET AL. [1999] nomearam $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$, como β_{10} e β_{20} , respectivamente, sendo chamados de módulos interfaciais. O módulo de cisalhamento complexo do modelo simplificado de PALIERNE [1990, 1991] foi re-escrito como:

$$G^*(\omega) = i\omega\eta \frac{(i\omega)^2 + \frac{i\omega}{\lambda_{21}} + \frac{1}{\lambda_{21}\lambda_{22}}}{(i\omega)^2 + \frac{i\omega}{\lambda_{11}} + \frac{1}{\lambda_{11}\lambda_{12}}} \quad (3.23)$$

com:

$$\eta = \eta_m \frac{[2K + 3 + 3\phi(K - 1)]}{[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]} \quad (3.24)$$

para $\beta'(\omega) = \beta_{10} = 0$:

$$\lambda_{11} = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]}{10(K + 1) + \frac{\beta_{20}}{\alpha}(13K + 12) - 2\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{20}}{2\alpha}(13K + 8)\right)} \quad (3.25)$$

$$\lambda_{12} = \frac{R_v \eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K + 1) + \frac{\beta_{20}}{\alpha}(13K + 12) - 2\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{20}}{2\alpha}(13K + 8)\right)}{(1 - \phi)} \quad (3.26)$$

$$\lambda_{21} = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 + 3\phi(K - 1)]}{10(K + 1) + \frac{\beta_{20}}{\alpha}(13K + 12) + 3\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{20}}{2\alpha}(13K + 8)\right)} \quad (3.27)$$

$$\lambda_{22} = \frac{R_v \eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K + 1) + \frac{\beta_{20}}{\alpha}(13K + 12) + 3\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{20}}{2\alpha}(13K + 8)\right)}{\left(1 + \frac{3\phi}{2}\right)} \quad (3.28)$$

para $\beta''(\omega) = \beta_{20} = 0$:

$$\lambda_{11} = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]}{10(K + 1) + \frac{\beta_{10}}{\alpha}(0,5(23K + 32)) - 2\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{10}}{2\alpha}(0,5(23K - 16))\right)} \quad (3.29)$$

$$\lambda_{12} = \frac{R_v \eta_m}{12\beta_{10}} \frac{10(K + 1) + \frac{\beta_{10}}{\alpha}(0,5(23K + 32)) - 2\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{10}}{2\alpha}(0,5(23K - 16))\right)}{(1 - \phi)} \quad (3.30)$$

$$\lambda_{21} = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 + 3\phi(K - 1)]}{10(K + 1) + \frac{\beta_{10}}{\alpha}(0,5(23K + 32)) + 3\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{10}}{2\alpha}(0,5(23K - 16))\right)} \quad (3.31)$$

$$\lambda_{22} = \frac{R_v \eta_m}{12\beta_{10}} \frac{10(K + 1) + \frac{\beta_{10}}{\alpha}(0,5(23K + 32)) + 3\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{10}}{2\alpha}(0,5(23K - 16))\right)}{\left(1 + \frac{3\phi}{2}\right)} \quad (3.32)$$

onde: $G^*(\omega)$ é o módulo de cisalhamento complexo; R_v é o raio volumétrico médio; K é a razão de viscosidades; η_m é a viscosidade de cisalhamento zero da matriz; η =viscosidade da mistura; β_{10} e β_{20} são os módulos interfacial; λ_{11} , λ_{12} , λ_{21} , λ_{22} são os tempos de relaxação auxiliares; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; e α é a tensão interfacial entre os polímeros.

Segundo o trabalho de JACOBS ET AL. [1999], os tempos de relaxação da forma das gotas da fase dispersa, λ_F , e do compatibilizante, λ_β , são dados, respectivamente por:

$$\lambda_F = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 - \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (3.33)$$

$$\lambda_\beta = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 + \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (3.34)$$

onde: λ_F é o tempo de relaxação de forma das gotas da fase dispersa; λ_β é o tempo de relaxação do compatibilizante; e λ_{11} , λ_{12} , λ_{21} , λ_{22} são os tempos de relaxação auxiliares.

Em um caso limite, onde $\beta_{10} = 0$ e $\beta_{20} = 0$, o tempo de relaxação do compatibilizante tende ao infinito ($\lambda_\beta \rightarrow \infty$), ou seja, a presença de compatibilizante é desconsiderada, e o tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa coincide com o previsto por GRAEBLING ET AL. [1993], tornando-se:

$$\lambda_F = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]}{10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)} \quad (3.35)$$

onde: λ_F é o tempo de relaxação de forma das gotas da fase dispersa; R_v é o raio volumétrico médio; K é a razão de viscosidades; η_m é a viscosidade de cisalhamento zero da matriz; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; e α é a tensão interfacial entre os polímeros.

A importância da determinação dos tempos de relaxação da forma, λ_F , e do compatibilizante, λ_β , está no fato deles possibilitarem o cálculo da tensão interfacial entre polímeros em misturas poliméricas imiscíveis e compatibilizadas, respectivamente, o que é muito interessante do ponto de vista industrial quanto a prever as propriedades finais da mistura (GRAMESPACHER E MEISSNER [1992], JACOBS ET AL. [1999]). A FIGURA 3.2. mostra uma representação da manifestação dos tempos de relaxação da forma, λ_F , e do compatibilizante, λ_β , para uma mistura polimérica compatibilizada submetida a um ensaio de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA).

FIGURA 3.2. Manifestação dos tempos de relaxação (JACOBS ET AL. [1999]).

Pode ser visto que o tempo de relaxação do compatibilizante, λ_β , ocorre para frequência mais baixas do que para o de forma, λ_F . Estes tempos de relaxação são manifestações diretas da morfologia de misturas poliméricas, compatibilizadas ou não. Uma outra técnica de visualização de tempos de relaxação em misturas poliméricas é através do uso do espectro de relaxação ($H(\lambda)$), calculado utilizando-se os módulos de armazenamento, $G'(\omega)$, ou de perda, $G''(\omega)$, destes materiais (GRAMESPAHER E MEISSNER [1992]). A FIGURA 3.3. mostra o espectro de relaxação ponderado de uma mistura de poli(estireno) com poli(metacrilato de metila) (PS/PMMA).

FIGURA 3.3. Espectro de relaxação ponderado da blenda PS/PMMA (GRAMESPACHER E MEISSNER [1992]).

Pode ser visto que o espectro de relaxação da mistura PS/PMMA é uma composição dos espectros de relaxação das fases puras PS e PMMA adicionado de uma contribuição da interface, dada pelo tempo de relaxação de forma das gotas da fase dispersa (λ_F).

No caso de uma mistura polimérica compatibilizada, a ocorrência de um quarto pico de relaxação, associado à relaxação do compatibilizante, λ_β , foi relatada na literatura especializada (RIEMANN ET AL. [1997]). Entretanto, a detecção deste pico de relaxação é de difícil obtenção experimental, devido a sua manifestação em baixas frequências (longos tempos de relaxação), sendo objeto de pesquisa bem recente.

3.1.2. MODELO DE EMULSÃO DE BOUSMINA[1999]

BOUSMINA [1999] derivou uma expressão para o módulo de cisalhamento complexo de uma emulsão viscoelástica, $G^*(\omega)$, onde a capacidade de deformação das gotas da fase dispersa é influenciada pela tensão interfacial. As previsões deste modelo são similares ao modelo simplificado de PALIERNE [1990, 1991], exceto para o caso onde a tensão interfacial é alta. De fato, o tratamento dado à interface é o diferencial entre os dois modelos. BOUSMINA [1999] considerou a circulação interna das gotas da fase dispersa quando na presença de um campo de deformação, o que possibilita o emprego deste modelo em sistemas cuja orientação das fases é importante, como em uma mistura de um polímero cristal líquido com um termoplástico. Esta circulação depende da tensão interfacial e da orientação das macromoléculas internas da gota, refletindo-se no comportamento reológico da emulsão viscoelástica. Gotas contendo macromoléculas orientadas tangencialmente apresentam alta tensão interfacial, a qual inibe o movimento radial e faz com que um ponto material da gota rotacione na superfície da mesma. Quando a tensão interfacial assume valores muito

altos, a gota mantém-se esférica e somente o movimento da superfície é permitido. Para valores de tensão interfacial moderados, movimentos radiais se propagam da parte interior da gota, transformando-se em movimentos tangenciais quando uma orientação anisotrópica é atingida.

De acordo com o modelo de BOUSMINA [1999], o módulo de cisalhamento complexo de uma emulsão viscoelástica pode ser escrito como:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{2(G_d^*(\omega) + \frac{\alpha}{R_v}) + 3G_m^*(\omega) + 3\phi(G_d^*(\omega) + \frac{\alpha}{R_v} - G_m^*(\omega))}{2(G_d^*(\omega) + \frac{\alpha}{R_v}) + 3G_m^*(\omega) - 2\phi(G_d^*(\omega) + \frac{\alpha}{R_v} - G_m^*(\omega))} \quad (3.36)$$

sendo:

$$G'(\omega) = \frac{A_1 G_m'(\omega) - A_2 G_m''(\omega)}{A_3} \quad (3.37)$$

$$G''(\omega) = \frac{A_2 G_m'(\omega) + A_1 G_m''(\omega)}{A_3} \quad (3.38)$$

com:

$$\begin{aligned} A_1 = & (4 + 2\phi - 6\phi^2)(G_d'(\omega)^2 + 2G_d'(\omega)\frac{\alpha}{R_v} + \left(\frac{\alpha}{R_v}\right)^2 + G_d''(\omega)^2) + \\ & + (12 + \phi + 12\phi^2)(G_d'(\omega)G_m'(\omega) + G_m'(\omega)\frac{\alpha}{R_v} + G_d''(\omega)G_m''(\omega)) + \\ & + (9 - 3\phi - 6\phi^2)(G_m'(\omega)^2 + G_m''(\omega)^2) \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}
A_2 = & (6 - 12\phi + 6\phi^2)(G'_d(\omega)G''_m(\omega) + G''_m(\omega)\frac{\alpha}{R_v} - G''_d(\omega)G'_m(\omega)) + \\
& + (6 + 13\phi + 6\phi^2)(G''_d(\omega)G'_m(\omega) - G'_d(\omega)G''_m(\omega) - G''_m(\omega)\frac{\alpha}{R_v}) \quad (3.40)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_3 = & (4 - 8\phi + 4\phi^2)(G'_d(\omega)^2 + 2G'_d(\omega)\frac{\alpha}{R_v} + \left(\frac{\alpha}{R_v}\right)^2 + G''_d(\omega)^2) + \\
& + (12 - 4\phi - 8\phi^2)(G'_d(\omega)G'_m(\omega) + G'_m(\omega)\frac{\alpha}{R_v} + G''_d(\omega)G''_m(\omega)) + \\
& + (9 + 12\phi + 4\phi^2)(G'_m(\omega)^2 + G''_m(\omega)^2) \quad (3.41)
\end{aligned}$$

onde: $G'_m(\omega)$ e $G'_d(\omega)$ são os módulos de armazenamento da matriz e da fase dispersa, respectivamente; $G''_m(\omega)$ e $G''_d(\omega)$ são os módulos de perda da matriz e da fase dispersa, respectivamente; R_v é o raio volumétrico médio; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; e α é a tensão interfacial entre os polímeros.

3.1.3. MODELOS DINÂMICOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL

Nesta pesquisa foram utilizados dois métodos dinâmicos: retração de fibra inserida (RFI) e retração de gota deformada (RGD) para a determinação da tensão interfacial. Estes métodos tem sido amplamente utilizados devido principalmente aos tempos curtos de ensaios quando comparados com

outros métodos (CARRIERE ET AL. [1989, 2000]; COHEN AND CARRIERE [1989]; CARRIERE AND COHEN [1991]; SAMMLER ET AL. [1992]; ELLINGSON ET AL. [1994], TIAHJADI ET AL. [1994]; LUCIANI ET AL. [1997], SIGILLO ET AL. [1997], YAMANE ET AL. [1998], MAFFETONE E MINALE [1998], MO ET AL. [2000], CRAIG ET AL. [2000]; WETZEL AND TUCKER [2001], SON AND MIGLER [2002], WU ET AL. [2002A, 2002B]; NANCY ET AL. [2003]; GIRMA ET AL. [2003]). Os métodos de RFI e RGD envolvem a análise da evolução da forma de uma gota deformada em fibra ou elipsóide, respectivamente, até atingir a forma esférica, A **FIGURA 3.4.** mostra a representação esquemática desta evolução. Como pode ser visto, é possível aplicar ambos métodos de avaliação da tensão interfacial a uma mesma gota desde que os ensaios sejam feitos partindo do formato de uma fibra, isto possibilita uma melhor comparação dos resultados, permitindo estabelecer uma avaliação dos modelos de cálculo. A **TABELA 3.1.** apresenta um resumo da teoria dos modelos de RFI e RGD usados em nossos estudos para a determinação da tensão interfacial. Pode ser observado que, em todos os casos são considerados como nulas as tensões resultantes da deformação das gotas, ou seja, as equações utilizadas em ambos os métodos (RFI e RGD) são o resultado de um sistema de equilíbrio entre as forças viscosas e a tensão interfacial, sem considerar as taxas de cisalhamento. Esta consideração é válida desde que após a

deformação da gota a mesma seja tratada termicamente até o alívio total das tensões resultantes da deformação.

FIGURE 3.4. Ilustração da evolução de uma gota deformada em fibra até sua retração à forma esférica.

TABELA 3.1. Modelos matemáticos para a determinação da tensão interfacial através dos métodos dinâmicos de RFI e RGD.

Método de Retração de Fibra Inserida			
Modelo de Carriere et al.			
$f(r) - f(r_i) = \frac{\alpha}{\eta_m R_e} \frac{2.7}{1.7K + 1} t$	(3.42)	$r_i = \frac{R_{of}}{R_e}$	(3.44)
$f(r) = 3Ln \left\{ \frac{(1 + r + r^2)^{1/2}}{1 - r} \right\} + 3^{3/2} \tan^{-1} \left(\frac{3^{1/2} r}{2 + r} \right) - r - 8r^{-2}$	(3.43)	$r = \frac{R}{R_e}$	(3.45)
Modelo de Tjahjadi et al.			
$\frac{L(\tau)}{R_e} = \sum_{n=0}^4 k_n(K) \cdot \tau^n$	(3.46)		
$\Delta \tau = \frac{\alpha}{R_{of} \cdot \eta_m} \Delta t$	(3.47)		
Método de Retração de Gota Deformada			
Modelo de Luciani et al.			
$D = D_o \exp \left\{ - \frac{40(K+1)}{(2K+3)(19K+16)} \frac{\alpha}{\eta_m R_e} t \right\}$	(3.48)	$D = \frac{L_g - D_g}{L_g + D_g}$	(3.49)
Modelo de H. Mo et al.			
$\lambda_1 - \lambda_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)_o \exp \left\{ - \frac{40(K+1)}{(2K+3)(19K+16)} \frac{\alpha}{\eta_m R_e} t \right\}$	(3.50)	$\lambda_1 = L_g^2$	(3.51)
		$\lambda_2 = D_g^2$	(3.52)
Modelo de I. Sigilio et al.			
$I(aR_i) = \int_{aR_{og}}^{aR_i} \frac{1}{aR} \frac{1 + \frac{2}{5}(K-1)aR^2}{\left\{ \left[\left(1 + \frac{2K}{5} \right) / K \right] aR \right\}^{1/8} (1 - aR)} daR = \frac{0.465\alpha}{\eta_m R_e} (t - t_o)$	(3.53)	$aR = \frac{D_g}{L_g}$	(3.54)
Lista de parâmetros usados nas EQUAÇÕES (3.42) a (3.54)			
A : tensão interfacial entre o polímero matriz e o polímero inserido			
η_m : viscosidade de cisalhamento zero da matriz			
η : viscosidade de cisalhamento zero da gota (formato de fibra ou elipsóide)			
K : razão entre as viscosidades do polímero da gota e o polímero matriz ($K = \eta / \eta_m$)			
t : tempo de retração			
R_e : raio de uma esfera com volume igual ao da gota antes da deformação			
R_{of} : raio inicial da gota em forma de fibra			
R_{og} : raio inicial da gota em forma de elipsóide inserida			
R_i : raio da gota em forma de fibra em função do tempo			
R_g : raio da gota em forma de elipsóide em função do tempo			
τ : tempo adimensional computacional			
$L(\tau)$: metade do comprimento da fibra para um tempo τ			
k_n : coeficientes dependentes de K , e da razão de aspeto inicial da fibra, $AR = L_{of}/R_{of}$.			
D : parâmetro de deformabilidade			
λ_1, λ_2 : parâmetro de forma			

3.2. VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR

O comportamento de viscoelasticidade não linear das misturas poliméricas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 foi estudado para fluxos de cisalhamentos e de extensão. A importância deste estudo está no fato de que no regime de viscoelasticidade não linear a resposta reológica da mistura é uma função não só das fases da mistura polimérica, como também da evolução da morfologia. Entretanto, a viscoelasticidade não linear não é bem descrita matematicamente até os dias de hoje, sendo ainda objeto de estudos. Os principais fundamentos teóricos dos modelos mais significativos para o estudo do comportamento de viscoelasticidade não linear são vistos a seguir, assim como também, alguns aspectos relativos aos fenômenos de quebra e coalescência de gotas.

3.2.1. VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR EM FLUXOS DE CISALHAMENTO

Para fluxo de cisalhamentos, foram realizados ensaios de cisalhamento simples de baixas taxas de cisalhamento, onde as misturas

poliméricas foram submetidas a um degrau de taxa de cisalhamento constante, $\dot{\gamma}$. A seguir são revistos os modelos não lineares para fluxos de cisalhamento aplicáveis os tipos de ensaios realizados.

3.2.1.1. MODELO DE DOI E OHTA [1991]

DOI E OHTA [1991] estudaram uma mistura de dois fluídos Newtonianos imiscíveis de mesma viscosidade. Os autores consideraram a interface entre as fases como uma superfície de espessura nula. Nestas condições, e para igual fração volumétrica, o tensor de tensão total resultante de uma deformação é descrito como a soma das contribuições da tensão viscosa, associada ao fluxo macroscópico, da tensão associada à tensão interfacial, e da pressão isotrópica. Esta relação é dada por:

$$\sigma_{ij} = \eta_o (\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) - \alpha q_{ij} - P \delta_{ij} \quad (3.55)$$

onde: σ_{ij} é o tensor de tensão; κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica; δ_{ij} é a delta de Kronecker; α é a tensão interfacial; η_o é a viscosidade das fases; P é a pressão isotrópica; e q_{ij} é o tensor de interface, cuja representação matemática é dada por:

$$q_{ij} = \frac{1}{V} \int \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) dS \quad (3.56)$$

onde: a integral é tomada sobre a superfície total da interface S , n_i e n_j são os componentes do vetor normal à superfície da interface em um volume de controle arbitrário V .

A FIGURA 3.5. mostra uma representação esquemática da deformação de uma gota, assim como a transformação do vetor normal do tensor de interface, q_{ij} , quando submetida a um fluxo de cisalhamento. Pode ser visto que considerando um sistema de coordenadas cartesiano (x,y,z) , cada gota esférica de raio R da fase dispersa de uma mistura, tem associado a cada ponto de sua superfície um vetor normal, $\vec{n}$, à mesma, e de componentes, n_1, n_2, n_3 . Segundo ONUKI [1987], a EQUAÇÃO (3.56) fornece a orientação espacial média da superfície da gota esférica no sistema de coordenadas. Portanto, para uma gota perfeitamente esférica, o tensor de interface, q_{ij} , é nulo, pois não há nenhuma orientação espacial preferencial dos vetores normais, $\vec{n}_i$, à superfície da mesma.

FIGURA 3.5. Representação esquemática da deformação de uma gota em fluxo de cisalhamento e transformação do vetor normal do tensor de interface.

Conforme pode ser visto na **FIGURA 3.5**, quando as gotas da fase dispersa de uma mistura são deformadas por um fluxo externo, a orientação dos vetores normais, $\vec{n}_i$, é alterada. Considerando que a forma de gotas esféricas deformadas por um fluxo de cisalhamento simples aproxima-se muito de um elipsóide, a gota, inicialmente esférica de raio R e vetor normal, $\vec{n}$, de componentes, n_1, n_2, n_3 , no sistema x, y, z é deformada em um elipsóide de semi-eixos l e a , sendo que este elipsóide é rotado um ângulo θ em relação ao sistema x, y, z , tendo $\vec{n}'$ como vetor normal transformado de componentes n'_1, n'_2, n'_3 no sistema rotado x', y', z' .

O tensor da interface é dado pelo campo de deformação externa que alarga e orienta a interface, e pela relaxação da interface promovida pela tensão interfacial, a qual corresponde a um efeito de resistência à deformação externa. A evolução no tempo do tensor da interface é resultado do efeito do fluxo de deformação e da relaxação da interface, independentemente, sendo definido como:

$$\frac{dq_{ij}}{dt} = \frac{dq_{ij}}{dt}_{\text{fluxo}} + \frac{dq_{ij}}{dt}_{\text{tensão interfacial}} \quad (3.57)$$

A evolução no tempo do tensor da tensão devido ao fluxo de deformação foi calculada como:

$$\frac{dq_{ij}}{dt}_{\text{fluxo}} = -q_{ir}\kappa_{rj} - q_{jr}\kappa_{ri} + \frac{2}{3}\delta_{ij}\kappa_{st}q_{st} - \frac{Q}{3}(\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) + \frac{q_{st}\kappa_{st}}{Q}q_{ij} \quad (3.58)$$

onde: Q é a área da interface por unidade de volume; δ_{ij} é a delta de Kronecker; κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica; q_{ij} é o tensor da interface, e $i,j,r,s,t = 1,2,3$.

DOI E OHTA [1991] introduziram o conceito de área interfacial, Q , para quantificar a variação da área superficial por unidade de volume das partículas da fase dispersa durante a deformação. A área interfacial é dada por:

$$Q = \frac{1}{V} \int dS \quad (3.59)$$

Considerando partículas da fase dispersa como gotas esféricas de raio médio R e fração volumétrica ϕ , a área interfacial, Q , pode ser escrita como:

$$Q = \frac{3\phi}{R} \quad (3.60)$$

A evolução no tempo da área interfacial, Q , devido ao fluxo é dada por:

$$\frac{dQ}{dt}_{\text{fluxo}} = -q_{ij} \kappa_{ij} \quad (3.61)$$

onde: q_{ij} é o tensor da interface; κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica.

A evolução do tensor de tensão no tempo devido à tensão interfacial, é determinada assumindo que a tensão interfacial relaxa a interface pelo decréscimo da área da interface, tornando o sistema isotrópico. Em seus

estudos, DOI E OHTA [1991] consideraram que o processo de relaxação é descrito por cinéticas de primeira ordem. Assim, uma taxa de relaxação, r_1 , de primeira ordem foi assumida para a área interfacial por unidade de volume, Q , e uma taxa de relaxação, r_2 , de primeira ordem foi assumida para a anisotropia, q_{ij}/Q . Estas taxas de relaxação, r_1 e r_2 , foram consideradas como função da viscosidade das fases, η_o , da tensão interfacial, α , e da configuração da interface. DOI E OHTA [1991] desconsideraram a dependência da configuração da interface pelo tensor q_{ij} , e assumiram que as taxas de relaxação eram determinadas somente pela viscosidade das fases, η_o , e pela tensão interfacial, α . As equações para a evolução no tempo da relaxação da área interfacial, Q , e anisotropia, q_{ij}/Q , são dadas por:

$$\frac{dQ}{dt} \text{ tensão int erfacial} = -r_1 Q \quad (3.62)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{q_{ij}}{Q} \right) \text{ tensão int erfacial} = -r_2 \left(\frac{q_{ij}}{Q} \right) \quad (3.63)$$

onde: q_{ij} é o tensor da interface; κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica; e Q é área da interface por unidade de volume.

$$r_1 = c \frac{\alpha Q}{\eta_o} \quad (3.64)$$

$$r_2 = k \frac{\alpha Q}{\eta_o} \quad (3.65)$$

onde: Q é a área da interface por unidade de volume; α é a tensão interfacial; η_o é a viscosidade das fases. Sendo c e k parâmetros relacionados à fração volumétrica.

Usando as **EQUAÇÕES (3.62) e (3.63)**, a evolução no tempo do tensor de interface devido à relaxação é dada por:

$$\frac{dq_{ij}}{dt} \text{ tensão int erfacial} = -(r_1 + r_2)q_{ij} \quad (3.66)$$

onde: q_{ij} é o tensor da interface; r_1 e r_2 são taxas de relaxação.

Na ausência de fluxo, a **EQUAÇÃO (3.62)** indica que o sistema formaria uma fase separada macroscopicamente, $Q=0$. Isto é perfeitamente possível quando as frações volumétricas das fases são iguais, 50/50. Entretanto, quando estas frações não são iguais, o estado final do sistema não atingirá a condição $Q=0$. Para contornar esta singularidade, DOI E OHTA [1991] modificaram a teoria de modo que a relaxação da área interfacial cessa quando todas as gotas da fase dispersa alcançam a forma esférica. A modificação da equação da relaxação da área interfacial por unidade de volume é da forma:

$$r_1 = c \frac{\alpha}{\eta_o} (\sum q_{ij}^2)^{1/2} \quad (3.67)$$

onde: q_{ij} é o tensor da interface; α é a tensão interfacial; e η_o é a viscosidade das fases.

Na **EQUAÇÃO (3.67)** o somatório é nulo quando $q_{ij}=0$, fazendo com que r_1 seja zero, indicando o fim da relaxação das gotas quando estas se tornam esféricas. Portanto, a evolução no tempo do tensor de interface devido aos efeitos do fluxo de deformação e do processo de relaxação das gotas devido à tensão interfacial é obtida substituindo as **EQUAÇÕES (3.58), (3.61), (3.62) e (3.64)** na equação **(3.57)**. Assim, temos:

$$\frac{dq_{ij}}{dt} = -q_{ir}\kappa_{rj} - q_{jr}\kappa_{ri} + \frac{2}{3}\delta_{ij}\kappa_{st}q_{st} - \frac{Q}{3}(\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) + \frac{q_{su}\kappa_{su}}{Q}q_{ij} - \lambda[(1-\mu)Q + \mu(\sum q_{ij}^2)^{1/2}]q_{ij} \quad (3.68)$$

E a evolução no tempo da área interfacial é dada por:

$$\frac{dQ}{dt} \text{ tensão interfacial} = -q_{ij}\kappa_{ij} - \lambda\mu(\sum q_{ij}^2)^{1/2}Q \quad (3.69)$$

sendo:

$$\lambda = (c + k) \frac{\alpha}{\eta_o} \quad (3.70)$$

$$\mu = \frac{c}{(c + k)} \quad (3.71)$$

Portanto, para um dado tensor de gradiente de velocidade macroscópica, $\kappa(t)$, valores iniciais da área interfacial por unidade de volume, Q_o , e do tensor da interface, q_{ij0} , a tensão total envolvida em uma mistura polimérica sob deformação pode ser calculada pelas **EQUAÇÕES (3.55) a (3.71)**.

O parâmetro adimensional μ representa a taxa da relaxação da forma das gotas relativa à taxa de relaxação total. Se $\mu=0$, então, a relaxação da forma das gotas é rápida, por outro lado, se $\mu=1$, a relaxação da forma das gotas é lenta. Neste caso, o parâmetro c pode ser uma função da fração volumétrica da fase dispersa. Em baixas frações volumétricas, não existe coalescência, o grau de anisotropia é baixo, e a área interfacial por unidade de volume, Q , permanece constante com μ nulo. DOI E OHTA [1991] consideraram μ como um parâmetro fenomenológico. A teoria de DOI E OHTA [1991] prevê que propriedades viscoelásticas surgem para uma mistura imiscível de dois fluídos Newtonianos como consequência da tensão interfacial entre as fases. Além disso, a teoria prevê um estado permanente para a viscosidade, a qual é independente da taxa de cisalhamento. Também prevê uma diferença de tensões normais primária, N_1 , proporcional à magnitude da taxa de cisalhamento.

Outro ponto interessante previsto pela teoria de DOI E OHTA [1991] é a relação de escalonamento da tensão de cisalhamento transiente. Esta relação de escalonamento baseada no fato do sistema ser caracterizado pela viscosidade das fases, η_0 , e pela tensão interfacial, α . Para um dado tensor gradiente de velocidade, $\kappa(t)$, a tensão, em um dado instante, t , pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma(t; \kappa(t)) \quad (3.72)$$

e que para um novo tensor gradiente de velocidade $c\kappa(ct)$, a tensão é dada por:

$$\sigma[t; c\kappa(ct)] = c\sigma(ct; \kappa(t)) \quad (3.73)$$

onde: σ é a tensão; κ é o tensor gradiente de velocidade; t é tempo; e c é uma constante.

A **EQUAÇÃO (3.73)** mostra que a tensão no instante t , sob um gradiente de velocidade $c\kappa(ct)$ é c vezes maior do que a tensão no tempo ct , sob um gradiente de velocidade $\kappa(t)$. Estas relações de escalonamento se aplicam em fluxos de cisalhamento permanente, transiente e oscilatório. A relação de escalonamento, prevista pela teoria de DOI E OHTA [1991], foi estudada e confirmada por TAKAHASHI ET AL. [1994]. Utilizando um sistema composto de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e hidrocarbonos-formaldeídos, estes pesquisadores observaram que a tensão de cisalhamento, σ , e a diferença de tensões normais primária, N_1 , são praticamente proporcionais à taxa de cisalhamento, como previsto por DOI E OHTA [1991]. Entretanto, “overshoots” e “undershoots”, não previstos pela teoria de DOI E OHTA [1991], foram observados durante ensaios de rampa de taxa de cisalhamento. VINCKIER ET AL. [1996, 1997] estudaram a relação entre a morfologia e comportamento reológico de uma mistura sob fluxos de cisalhamento permanente e transiente, respectivamente. Em ambos trabalhos foi utilizada uma mistura de poli(isobuteno) (PIB) com

poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Os autores observaram concordância dos resultados experimentais com os previstos pela teoria de DOI E OHTA [1991] até uma razão de viscosidade, K , menor do que 2,3. GUENTHER E BAIRD [1996] estudaram uma mistura poli(tereftalato) de etileno (PET) com poliamida 6,6 (PA 6,6), com razão de viscosidade, K , de 1,2 sob cisalhamento permanente e transiente. Estes pesquisadores observaram que a teoria de DOI E OHTA [1991] pode prever o aumento da viscosidade da mistura, em relação às suas fases puras. Entretanto, a teoria não foi capaz de prever um comportamento pseudo-plástico observado experimentalmente para este sistema. Além disso, os “overshoots” e “undershoots” observados experimentalmente na tensão de cisalhamento não foram previstos pela teoria de DOI E OHTA [1991].

Alguns fatores que foram usados na formulação da teoria de DOI E OHTA [1991] restringem sua aplicação. Os líquidos considerados eram Newtonianos e, obrigatoriamente, de mesma viscosidade. Além disso, as relaxações do tamanho e forma da interface foram caracterizadas por cinéticas de primeira ordem. Todo o processo de relaxação do sistema sob fluxo foi assumido ser governado por duas equações cinéticas ((3.61) e (3.62)), que correspondem a variação da área interfacial causada pelo fluxo e pela relaxação da tensão interfacial, respectivamente, quando é conhecido que há três mecanismos associados com a relaxação da interface (relaxação

da forma da interface, coalescência e quebra). Na EQUAÇÃO (3.61) foi assumido que a relaxação da área interfacial, Q , era controlada por uma simples taxa de relaxação, e nenhuma distinção entre relaxação causada pela coalescência de gotas ou relaxação da forma das gotas foi feita. Em sistemas diluídos, a relaxação da forma ocorre muito mais rapidamente do que a relaxação do tamanho, causada pela coalescência. No caso de sistemas concentrados, estes dois mecanismos ocorrem em velocidades equivalentes. Além disso, a teoria de DOI E OHTA [1991] não prevê os fenômenos de “undershoots” e “overshoots”, que ocorrem quando se aumenta ou diminui a taxa de cisalhamento, observados experimentalmente (TAKAHASHI ET AL. [1994], GUENTHER E BAIRD [1996], VINCKIER ET AL. [1996]).

3.2.1.2. MODELO DE LEE E PARK [1994] E LACROIX ET AL. [1998]

LEE E PARK [1994] estudaram o comportamento de viscoelasticidade não linear de misturas poliméricas partindo das considerações iniciais de DOI E OHTA [1991]. Os autores desenvolveram uma equação constitutiva que considera a diferença da viscosidade entre as fases da mistura através de uma lei de mistura, e fração volumétrica arbitrária.

LEE E PARK [1994] também introduziram um parâmetro adicional v , relacionado à fração volumétrica da fase dispersa que descreve o processo de relaxação da forma e quebra das gotas da fase dispersa. O tensor de tensão total descrito pelo modelo de LEE E PARK [1994] é dado por:

$$\sigma_{ij} = \eta_m (\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) \left[1 + \frac{6(\eta_d - \eta_m)}{10(\eta_m + \eta_d)} \phi \right] - \alpha q_{ij} - P \delta_{ij} \quad (3.74)$$

As equações que descrevem a evolução no tempo das características da interface são dadas por:

$$\frac{dq_{ij}}{dt} = -q_{ik}\kappa_{kj} - q_{jk}\kappa_{ki} + \frac{2}{3}\delta_{ij}\kappa_{lm}q_{lm} - \frac{Q}{3}(\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) + \frac{q_{lm}\kappa_{lm}}{Q}q_{ij} - \lambda \frac{\alpha}{\eta_m} Q q_{ij} - \lambda v \frac{\alpha}{\eta_m} \left(\frac{q_{lm}q_{lm}}{Q} \right) q_{ij} \quad (3.75)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa_{ij}q_{ij} - \lambda v \frac{\alpha}{\eta_m} Q^2 - \lambda v \frac{\alpha}{\eta_m} q_{ij}q_{ij} \quad (3.76)$$

onde: η_m é a viscosidade da matriz; α é a tensão interfacial; κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica; Q é a área interfacial; q_{ij} é o tensor da interface; λ é o grau de relaxação total, μ é a relaxação de tamanho; e v é a relaxação de quebra, e forma.

O desenvolvimento da lei de mistura de LEE E PARK [1994] (primeiro termo da EQUAÇÃO (3.74)) considera a validade da regra de Cox–Merz para um polímero, dada por:

$$|\eta^*(\omega)| = |\eta(\dot{\gamma})| \quad (3.77)$$

onde: $\eta^*(\omega)$ é a viscosidade complexa; $\eta(\dot{\gamma})$ é a viscosidade dependente da taxa de deformação; ω é a frequência; e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

Entretanto, o emprego da EQUAÇÃO (3.77) não é válido para altas frequências e taxas de deformação (LACROIX ET AL. [1998]). LACROIX ET AL. [1998] trabalharam no desenvolvimento de uma lei de mistura não baseada na utilização da regra de Cox-Merz. O tensor de tensão total foi escrito como:

$$\sigma_{ij} = \eta_m \dot{\gamma}_{ij} \left(\frac{1 + 1.5H}{1 - H} \right) - \alpha q_{ij} - P \delta_{ij} \quad (3.78)$$

$$H = \phi \frac{2(\eta_d - \eta_m)}{2\eta_d + 3\eta_m} \quad (3.79)$$

onde: η_m é a viscosidade da matriz; η_d é a viscosidade da fase dispersa; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; q_{ij} é a tensor da interface; α é a tensão interfacial; e κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica.

A regra de mistura desenvolvida por LACROIX ET AL. [1998] permite sua utilização, em princípio, em qualquer regime de taxa de cisalhamento obtida experimentalmente.

3.2.1.3. MODELO DE BOUSMINA ET AL. [2001]

BOUSMINA ET AL. [2001] desenvolveram um modelo teórico bastante complexo e elaborado para descrever o comportamento de viscoelasticidade não linear, fluxos de alta deformação, de misturas poliméricas. O modelo baseia-se em equações de um teor altamente não linear que relacionam a reologia de misturas poliméricas diretamente com sua morfologia, onde fenômenos de coalescência, quebra da fase dispersa e deformação da interface são considerados. De fato, a inovação do modelo de BOUSMINA ET AL. [2001] está no tratamento mais detalhado da contribuição da interface ao tensor de tensão total (EQUAÇÃO (3.55)).

A elaboração do modelo é baseada no estabelecimento de variáveis capazes de descrever o sistema e sua evolução no tempo através de equações de fenômenos de transporte. No caso de misturas poliméricas, as variáveis envolvidas são: massa ou densidade, momento, energia interna e as variáveis que caracterizam a interface; tensor de interface q_{ij} e área interfacial Q , tal qual introduzido por DOI E OHTA [1991]. O desenvolvimento matemático das equações de transporte é baseado no uso do formalismo de Poisson-Bracket. Este formalismo estabelece uma relação entre equações

dinâmicas e termodinâmicas. De fato, o estabelecimento desta relação neste formalismo não é direto. Trata-se de uma extensa e complexa formulação matemática. Não é objetivo deste trabalho apresentar uma análise detalhada deste formalismo. Por força de simplicidade, as equações finais do modelo de BOUSMINA ET AL. [2001] que caracterizam a interface, q_{ij} e Q , e a contribuição da interface para o tensor de tensão total são dadas, respectivamente, por:

$$\frac{dq_{ij}}{dt} = -q_{kj}\kappa_{ik} - q_{ki}\kappa_{jk} + \frac{2}{3}\delta_{ij}q_{lk}\kappa_{lk} - \frac{Q}{3}(\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) + \frac{q_{km}\kappa_{km}}{Q}q_{ij} - \lambda Qq_{ij} + \lambda\mu q_{ij}(Q - q) \quad (3.80)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -q_{ij}\kappa_{ji} - \lambda\mu Qq - \lambda Qd(1 - \mu)q \quad (3.81)$$

$$\sigma_{ij}^{interface} = \alpha q_{ij} + 2C_2 \left(\frac{2}{3}Q + 2q_{kj} - \frac{q_{ml}^2}{Q} \right) q_{ji} \quad (3.82)$$

$$\text{sendo: } q = \sqrt{\sum_{ij} q_{ij}^2} \quad (3.83)$$

onde: q_{ij} é o tensor da interface; κ_{ij} é o tensor gradiente de velocidade macroscópica; Q é a área da interface por unidade de volume; t é o tempo; δ_{ij} é a delta de Kronecker; C_2 é uma constante (oriunda do formalismo de Poisson-Bracket); α é a tensão interfacial, d , μ e λ são parâmetros fenomenológicos.

As EQUAÇÕES (3.80) e (3.81) descrevem a evolução no tempo das características da interface. Os parâmetros fenomenológicos d , μ e λ têm sido relacionados aos fenômenos de interface presentes em uma mistura

polimérica sob deformação. De acordo com o modelo, o parâmetro μ assume valores entre 0 e 1, e está associado ao mecanismo de coalescência para valores próximos a 1 e a quebra da fase dispersa para valores próximos a 0, representando a relaxação de tamanho descrita por DOI E OHTA [1991]. O parâmetro d tem um papel semelhante, ou seja, para valores próximos de 1, indica predominância da ocorrência de coalescência, ao passo que para valores próximos a 0 quebra de gotas é mais influente. O parâmetro λ tem uma dimensão de velocidade e indica quanto rápido a interface relaxa, representando a taxa de relaxação total. O melhor ajuste entre os dados experimentais do tensor de tensão total σ_{ij} e as equações desenvolvidas por BOUSMINA ET AL. [2001] determinam os valores dos parâmetros λ , μ e d , resultando em uma descrição da ocorrência dos fenômenos de coalescência e quebra da fase dispersa, ou seja, quantificando a evolução da morfologia de misturas poliméricas submetidas a um fluxo de deformação.

3.2.1.4. MODELO DE YU E BOUSMINA [2003]

YU E BOUSMINA [2003] desenvolveram um modelo que tem como premissa a solução do campo de velocidades presente na deformação de uma gota, assim como a determinação da forma da gota para fluxos de duas

dimensões. Os autores consideraram a existência de três velocidades: (i) velocidade macroscópica ou aplicada, (ii) velocidade gerada na matriz e (iii) velocidade gerada no interior da gota. As velocidades dentro e fora da gota foram relacionadas à velocidade macroscópica através de equações integrais definidas. A FIGURA 3.6. apresenta a representação esquemática da deformação de uma gota segundo a abordagem dos autores.

FIGURA 3.6. Representação esquemática da deformação de uma gota (YU E BOUSMINA [2003]).

Pode ser visto na FIGURA 3.6. que os autores consideraram uma gota Newtoniana deformada como uma elipsóide de viscosidade η_d , imersa em uma matriz Newtoniana de viscosidade η_m . Eles consideraram uma emulsão diluída com morfologia de dispersão de gotas. Outras considerações assumidas pelos autores é que a tensão interfacial entre a matriz e a gota seja constante em toda a superfície da gota e que existe perfeita aderência na superfície. A partir destas considerações os autores chegaram a uma expressão geral para o tensor gradiente de velocidade:

$$L_{ij} = \omega^A_{ij} + (B_{mnkl} + C_{mnkl}) \cdot R_{im} \cdot R_{uk} \cdot e^A_{uv} \cdot R_{vl} \cdot R_{jn} + R_{im} \cdot (\bar{L}^\alpha_{mn} + L^\beta_{mn}) \cdot R_{jn} \quad (3.84)$$

onde ω_{ij} é o tensor de vorticidade, $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(L_{ij} - L_{ji})$, do campo de fluxo aplicado; A refere-se à taxa de deformação aplicada; B_{mnkl} e C_{mnkl} são tensores de quarta ordem que dependem das razões de aspecto entre os semi-eixos da elipsóide L, B e W ($L \geq W \geq B$) definidas como $C = B/L$ e $D = B/W$; R_{ij} é o tensor de rotação que satisfaz: $x_i = R_{ij} \cdot x'_j$; e é a taxa de deformação; L^α_{mn} é o tensor gradiente de velocidade; e L^β_{mn} é um tensor diagonal.

Como pode ser visto na **EQUAÇÃO (3.84)** o gradiente de velocidade do modelo de Yu e Bousmina é formado por dois componentes, o primeiro relativo ao fluxo, obtido por uma expressão similar à dos modelos de JACKSON E TUCKER [2003] e WETZEL E TUCKER [1999]; e o segundo relativo à dinâmica da interface, sendo este uma novidade dos autores.

Uma vez que o campo de velocidades é determinado a evolução da forma da gota é obtida através da **EQUAÇÃO (3.85)**:

$$\frac{DG_{ij}}{Dt} + L_{ki}G_{kj} + L_{ik}G_{kj} = 0 \quad (3.85)$$

onde D/Dt corresponde à derivada do material, $\mathbf{L}$ é o tensor de velocidade e $\mathbf{G}$ é o tensor morfológico ou de morfologia. Este tensor é de segunda ordem, positivo e simétrico. Os autovalores do tensor $\mathbf{G}$ correspondem ao inverso do quadrado dos semi-eixos de uma elipsóide

$(1/L^2, 1/B^2, 1/W^2)$, com volume igual ao da gota de raio R . Já a orientação é definida pelos autovalores correspondentes.

A **EQUAÇÃO (3.86)** descreve o ângulo de orientação, θ , definido como o ângulo entre o maior eixo da gota deformada e a direção da velocidade de deformação:

$$\cos(2\theta) = \frac{2D_2(B_{66} - D_2C_{66})e^{A_{12}}\omega^{A_{12}}}{4(B_{66} - D_2C_{66})e^{A_{12}} + \left[(B_{66} - D_2C_{66})(e^{A_{22}} - e^{A_{11}}) + \frac{1}{2}D_2(\omega^{A_{11}} - \omega^{A_{22}}) \right]^2} + \frac{\sqrt{4(B_{66} - D_2C_{66})^2e^{A_{12}} - D_2^2\omega^2_{12} + \left[(B_{66} - D_2C_{66})(e^{A_{22}} - e^{A_{11}}) + \frac{1}{2}D_2(\omega^{A_{11}} - \omega^{A_{22}}) \right]^2}}{4(B_{66} - D_2C_{66})e^{A_{12}} + \left[(B_{66} - D_2C_{66})(e^{A_{22}} - e^{A_{11}}) + \frac{1}{2}D_2(\omega^{A_{11}} - \omega^{A_{22}}) \right]^2} \quad (3.86)$$

onde B_{66} e C_{66} são as notações contraídas dos tensores de quarta ordem B_{1212} e C_{1212} , respectivamente.

Para o caso particular de um fluxo de cisalhamento simples com taxa de cisalhamento:

$$L^A = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.87)$$

O ângulo de orientação foi simplificado pelos autores como sendo:

$$\theta = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left[\frac{D_2}{2(B_{66} - D_2C_{66})} \right] \quad (3.88)$$

Depois disso os autores correlacionaram o tensor morfológico à tensão aplicada e calcularam a resposta reológica da mistura durante o

fluxo. As equações obtidas por Yu e Bousmina são válidas para fluxos e razões de viscosidade arbitrárias sob pequenas e grandes deformações. Dentro das considerações do modelo não foram considerados os fenômenos de quebra e coalescência (o número capilaridade é menos que o número capilar crítico para quebra). Entretanto, os autores garantem que mesmo para números de capilaridade maiores ao crítico para a quebra, o modelo descreve a deformação da gota, assim como a resposta reológica durante o estágio que antecede a quebra da gota. YU ET AL. [2004] apresentaram um novo modelo onde consideraram a viscoelasticidade dos fluidos. Nessa nova abordagem os autores utilizaram o domínio de Laplace para determinar as equações gerais da tensão e do gradiente de velocidade.

YU ET AL. [2004] descreveram o gradiente de velocidade para pequenas deformações e sistemas viscoelásticos como:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_I(t) = & \boldsymbol{\omega}^A(t) + \frac{5p_{ms}}{2pd_{sp} + 3p_{ms}} \mathbf{e}^A(t) - \frac{5p}{(2p_{ds}p + 3p_{ms})^2 De_d De_m b_1} \times \\ & \times \left[d_1 \int_0^t \mathbf{e}^A(\tau) e^{-c_1(t-\tau)} d\tau + d_2 \int_0^t \mathbf{e}^A(\tau) e^{-c_2(t-\tau)} d\tau \right] + \\ & + \frac{1}{Ca} \left\{ \frac{2[d_3 \mathbf{g}_1(t) + d_4 \mathbf{g}_2(t)]}{5(2p_{ds}p + 3p_{ms})^2 De_d De_m b_1} + \frac{2[d_5 \mathbf{g}_3(t) + d_6 \mathbf{g}_4(t)]}{5(19p_{ds}p + 16p_{ms})^2 De_d De_m b_2} + \right. \\ & \left. + \frac{20(p_{ds}p + p_{ms})}{(2p_{ds}p + 3p_{ms})(19p_{ds}p + 16p_{ms})} \left[\frac{3\mathbf{G}(t)}{tr\mathbf{G}(t)} - \boldsymbol{\delta} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.89)$$

onde $\mathbf{L}_I$ é o tensor do gradiente de velocidade; $\mathbf{e}^A$ e $\boldsymbol{\omega}^A$ são o tensor da taxa de deformação e o tensor de vorticidade do campo de fluxo,

respectivamente; $\mathbf{G}$ é um tensor de segunda ordem que descreve a forma elipsoidal da gota; os coeficientes b_i , c_i e d_i são função das propriedades reológicas dos componentes viscoelásticos e podem ser encontrados em YU ET AL [2004]; De é o numero de Deborah; Ca ($\eta_m \dot{\gamma} R / \alpha$) é o número de capilaridade; e $\mathbf{g}_i$ é dado por:

$$\mathbf{g}_i(t) = \int_0^t \left(\frac{3\mathbf{G}}{tr\mathbf{G}} - \mathbf{\delta} \right) \mathbf{e}^{-c_i(t-\tau)} d\tau, \longrightarrow i = 1 - 4 \quad (3.90)$$

A EQUAÇÕES 3.91 apresenta a forma geral da tensão na mistura apresentada pelos autores:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(t) = & -\langle p \rangle \delta_{ij} + 2\eta_{ms} e^A_{ij}(t) + 2(\eta_{ds} - \eta_{ms}) \phi e_{I(ij)}(t) - \frac{\Gamma \phi}{Lc} \left(\frac{A_{ij}}{trA} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + \\ & + 2 \sum_{k=1}^M \frac{\eta^k_{mp}}{\lambda^k_m} \int_0^t e^{(t-\tau/\lambda^k_m)} e^A_{ij}(\tau) d\tau + \\ & + 2\phi \int_0^t \left(\sum_{k=1}^N \frac{\eta^k_{dp}}{\lambda^k_d} e^{(t-\tau/\lambda^k_d)} - \sum_{k=1}^M \frac{\eta^k_{mp}}{\lambda^k_m} e^{(t-\tau/\lambda^k_m)} \right) e_{I(ij)}(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (3.91)$$

onde L_c é definido como a razão entre o volume e a área de superfície da gota elipsoidal; $e_{I(ij)}(t)$ é o tensor taxa de deformação na interface.

A EQUAÇÕES 3.91 foi desenvolvida tanto para pequenas e grandes deformações. Sendo que o propósito deste modelo foi eliminar a existência de parâmetros fenomenológicos tanto para a análise morfológica quanto para a tensão. Mais detalhes do modelo podem ser vistas em YU ET AL. [2004].

3.2.2. VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR EM FLUXOS ELONGACIONAIS

Para o fluxo de extensão o estudo foi realizado a partir de ensaios nos quais as misturas poliméricas foram conduzidas através de um canal de contração abrupta. A seguir são revistos os modelos não lineares para fluxo elongacional aplicáveis aos ensaios realizados.

3.2.2.1. MODELO DE COGSWELL [1972]

A partir da soma da queda de pressão, devida às deformações de cisalhamento e elongação, próxima de uma contração abrupta, **COGSWELL [1972]** foi o primeiro a obter uma estimativa da viscosidade de extensão usando a perda de pressão de um fluxo de contração. Para esta estimativa da viscosidade de extensão Cogswell considerou as seguintes hipóteses:

- a) A tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através do modelo da lei de potencia.
- b) A viscosidade de extensão é uma constante.
- c) A interface entre a região de recirculação e o fluxo principal é uma superfície cônica.

- d) Não existe deslizamento na interface entre a região de recirculação e o fluxo principal.
- e) O fluxo é desenvolvido com velocidade radial igual a zero.
- f) A correção de Weissenberg – Robinovitch é desprezível.
- g) Mínima inércia e fluxo incompressível sem tensões normais de cisalhamento.

Com estas considerações e, fazendo um balanço de forças da região próxima à seção de contração abrupta **COGSWELL [1972]** obteve as seguintes equações para a média da taxa de extensão no fluxo da entrada (**EQUAÇÃO (3.92)**) e para a viscosidade de extensão (**EQUAÇÃO (3.93)**). Ambas equações para um fluxo simétrico.

$$\dot{\epsilon} = \frac{4\tau_w \dot{\gamma}_a}{3(n+1)\Delta p_e} \quad (3.92)$$

$$\eta_e = \frac{3(n+1)\Delta p_e}{8\dot{\epsilon}} \quad (3.93)$$

onde Δp_e é a perda de pressão na entrada, $\dot{\epsilon}$ é a taxa de extensão, τ_w e $\dot{\gamma}_a$ são a tensão de cisalhamento na parede do capilar e taxa de cisalhamento, dadas por:

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{2L} \quad (3.94)$$

$$\dot{\gamma}_a = \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (3.95)$$

onde Δp é a queda de pressão no capilar, R e L são o raio e o comprimento do capilar, respectivamente.

Devido a sua simplicidade, as equações de Cogswell são comumente usadas na indústria de plástico para estimar a viscosidade de extensão de um determinado polímero. A análise de Cogswell foi estudada e melhorada por muitos pesquisadores, BINDING [1988] foi um dos mais bem sucedidos nesta tarefa. A seguir, serão revistas as modificações desenvolvidas por Binding.

3.2.2.2. MODELO DE BINDING [1988]

BINDING [1988] removeu a soma das hipóteses consideradas na análise de Cogswell e utilizou o princípio da energia para obter uma equação de maior precisão na determinação da perda de pressão na entrada em uma seção de contração abrupta. Entretanto, muitas das hipóteses da análise de COGSWELL [1972], listadas anteriormente, são mantidas na análise de Binding. As hipóteses consideradas por Binding foram:

- a) O modelo da lei de potência para a viscosidade de cisalhamento é dado por: $\eta_s = A\dot{\gamma}^{n-1}$, e para a viscosidade de extensão é dado por: $\eta_e = B\dot{\epsilon}^{m-1}$.

- b) A interface entre a região de recirculação e o fluxo principal é uma superfície cônica.
- c) Não existe deslizamento na interface entre a região de recirculação e o fluxo principal.
- d) O fluxo é desenvolvido com velocidade radial igual a zero.
- e) $|dR/dz| \ll 1$, tal que os termos envolvidos $(dR/dz)^2$ e d^2R/dz^2 possam ser desprezados, implicando uma zona de recirculação grande.
- f) A energia consumida na zona de recirculação pode ser desprezível.
- g) Mínima inércia e fluxo incompressível sem tensões normais de cisalhamento.

Com essas simplificações, Binding utilizou uma análise de energia para obter a seguinte equação para a perda de pressão na entrada:

$$\Delta p_e = \frac{k_1 A (1+m)^2}{m^2 (1+n)^2} \left[\frac{k_2 m B n^m I_{nm}}{A} \right]^{\frac{1}{m+1}} \times \dot{\gamma}_w^{\frac{m(n+1)}{m+1}} \left[1 - \alpha^{\frac{k_3 m (n+1)}{m+1}} \right] \quad (3.96)$$

onde os parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α e $\dot{\gamma}_w$, dados na TABELA 3.2, são diferentes para fluxos simétrico e planar.

TABELA 3.2. Parâmetros do modelo de Binding para fluxo simétrico e planar.

	Fluxo	
	Simétrico	Planar
k_1	2/3	$\frac{1}{2}$
k_2	$3n + 1$	$2n + 1$
k_3	3	2
α	R_0 / R_1	H_0 / H_1
$\dot{\gamma}_w$	$\frac{(3n+1)Q}{\pi n R_0^3}$	$\frac{(2n+1)Q}{2dnH_0^2}$

onde $R_0(H_0)$ e $R_1(H_1)$ são o raio (altura) dos canais abaixo e acima da seção de contração abrupta, Q é a taxa de fluxo e d é a largura da abertura para o caso da extensão planar. Na **EQUAÇÃO (3.96)**, I_{nm} é determinado pela seguinte equação:

$$I_{nm} = \int_0^1 \left| k_2 \rho^{1+1/n} / n - k_4 \right|^{m+1} d\rho \quad (3.97)$$

onde $k_4 = 2$ para um fluxo simétrico e $k_4 = 1$ para fluxo planar.

Finalmente, conhecendo o modelo da lei de potência para a viscosidade de cisalhamento e a perda de pressão na entrada de uma seção de contração abrupta, para duas taxas de fluxo diferentes, é possível utilizar a **EQUAÇÃO (3.96)** para determinar os parâmetros B e m , do modelo da lei de potência para viscosidade de extensão de um polímero.

A análise de Binding, é mais exata que a análise de Cogswell. Entretanto, possui simplificações que afetam a precisão da estimativa do valor da viscosidade elongacional.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, serão discutidos os resultados obtidos em nosso estudo. Primeiro, serão apresentados os parâmetros de processamento das misturas poliméricas otimizados experimentalmente. Em um segundo item, será mostrado a caracterização morfológica destas misturas. O Capítulo é finalizado com a análise do comportamento de viscoelasticidade linear e não linear das misturas.

4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO

Como foi visto anteriormente as misturas poliméricas foram processadas inicialmente utilizando um misturador. A partir da análise dos valores de processamento no misturador é possível estabelecer os parâmetros iniciais para o processamento na extrusora. Para ambos equipamentos o critério de otimização utilizado foi obter uma mistura homogênea através de taxas de deformação e condições térmicas que não resultem na degradação dos polímeros. Os materiais puros também foram

processados nas mesmas condições das misturas poliméricas com o intuito de obter a maior precisão nas análises. Todos os processamentos de mistura foram realizados com três replicas.

4.1.1. PROCESSAMENTO NO MISTURADOR

Após o processamento das misturas poliméricas nas condições experimentais descritas no item **2.3. PROCESSAMENTO DAS MISTURAS**, estabeleceram-se os seguintes parâmetros de processamento para as misturas poliméricas: temperatura 240°C para as três zonas de aquecimento; tempo 5 min, velocidade de rotação dos rotores 50 rpm. Os resultados do processamento no misturador (**APÊNDICE G (FIGURAS AP1. e AP2.)**) permitiram concluir que o processamento na extrusora deve ser otimizado considerando temperaturas de aquecimento superiores a 225°C e temperaturas das zonas de misturas superiores a 240°C. Também pode ser concluído que para estas condições de temperatura o tempo de residência deve ser aproximadamente de 180s.

4.1.2. PROCESSAMENTO NA EXTRUSORA

Como foi visto no item **2.3. PROCESSAMENTO DAS MISTURAS**, a velocidade de alimentação do material, com um ou dois funis, velocidade de rotação das roscas e a temperatura ao longo da extrusora foram otimizadas, com o intuito de obter os limites de pressão que garantem um mínimo para o qual existe um fluxo estável e um máximo para o qual o refluxo do material não leve ao bloqueio da válvula de degasificação (**APÊNDICE H (TABELAS AP2. e AP3.))**.

Os valores dos parâmetros de processamento otimizados para alimentação com um único funil foram: temperatura na primeira zona de aquecimento, 240°C; temperatura das outras zonas de aquecimento, 250°C; velocidade de alimentação, 30rpm; e velocidade de rotação das rocas, 100rpm. Já para o processo de alimentação com dois funis as velocidades de alimentação variam em função da composição da blenda, sendo que o restante dos parâmetros foram mantidos com a mesma magnitude que quando alimentada a extrusora com um único funil.

A alimentação com um funil possui a vantagem de ser um processo onde somente é preciso controlar uma velocidade de alimentação. Entretanto, é preciso garantir que a mistura prévia seja totalmente homogênea. A utilização de dois funis garante um maior controle sob a quantidade de cada tipo de material que é alimentado na extrusora. Também permite aliviar os efeitos da degradação do PP, uma vez que este é alimentado no ponto B da **FIGURA 2.1.** diminuindo o tempo de residência. Entretanto, a alimentação com dois funis é muito mais complexa, sendo preciso controlar duas velocidades de alimentação, onde uma delas é função da outra para cada composição da mistura. Ambos processos de alimentação, um ou dois funis, foram testados e comparados através da morfologia obtida ao final da extrusão. A seguir é apresentada a análise morfológica dos materiais processados.

4.2. ANÁLISE MORFOLÓGICA

A morfologia dos grânulos obtidos pela extrusão das misturas foi caracterizada através de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A **FIGURA 4.1.** mostra micrografias típicas representando as morfologias de misturas de PP/PA-6 para diferentes composições. Pode

ser visto que para as misturas não compatibilizadas se observou uma morfologia mista de gotas e fibras de PA-6 dentro de uma matriz de PP. Esta morfologia foi observada em todas as composições da blenda PP/PA-6 independente do processo de alimentação, um ou dois funis, utilizado na extrusão.

FIGURA 4.1. Morfologia da mistura de PP/PA-6 nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

Pode ser visto na **FIGURA 4.1.** a existência de fenômenos de quebra e coalescência interrompidos pelo resfriamento após a extrusão. O fenômeno de coalescência é mais evidenciado na mistura com maior % de PA-6 e o fenômeno de quebra para a mistura de menor % de PA-6. Este resultado é esperado desde que quanto maior quantidade de fase dispersa maior a probabilidade de choque entre gotas e conseqüentemente a coalescência é favorecida. Para as misturas compatibilizadas os fenômenos de quebra e coalescência são inibidos pela existência do compatibilizante. A **FIGURA 4.2.** mostra micrografias típicas representando as morfologias de misturas de PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30.

FIGURA 4.2. Morfologia da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30. a) corte transversal após extrusão; b) corte longitudinal após extrusão; c) prensagem após extrusão.

Pode ser visto na **FIGURA 4.2B.**, correspondente ao corte longitudinal da amostra, uma morfologia de dispersão de gotas deformadas de PA-6 numa matriz mista de PP/PP-g-MAH. Esta morfologia foi observada em todas as composições da mistura compatibilizada PP/PP-g-MAH/PA-6 independente do processo de alimentação, um ou dois funis, utilizado na extrusão. Também pode ser visto na **FIGURA 4.2A.** e **4.2B.** que para a mistura compatibilizada PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30 não se observa a existência dos fenômenos de quebra e coalescência. Este resultado é esperado desde que o agente compatibilizante atue como um inibidor destes fenômenos.

A morfologia, de gotas deformadas e de fibras, observada nas misturas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 não é adequada para os ensaios de reometria rotacional nos quais é necessária uma morfologia de

dispersão de gotas. Com o objetivo de avaliar a influência do perfil de rosca da extrusora e dos parâmetros de processamento na morfologia de gotas deformadas e de fibras, foi feita uma análise morfológica com amostras extraídas de diferentes zonas da rosca através do resfriamento rápido da extrusora. A **FIGURA 4.3.** mostra as micrografias utilizadas nessa análise. Pode ser visto na **FIGURA 4.3.**, que ao longo da extrusora desenvolve-se uma morfologia de dispersão de gotas, ou seja, o perfil da rosca e os parâmetros de processamento utilizados proporcionam cisalhamento suficiente para a obtenção dessa morfologia. Entretanto, a morfologia obtida após o capilar, acoplado no fim da extrusora, é do tipo fibrilar. Desta observação se pode concluir que a morfologia de fibras de PA-6 nas misturas não compatibilizadas, assim como a deformação das gotas de PA-6, nas misturas compatibilizadas, são geradas no interior do capilar onde prevalece o fluxo de extensão e a alta pressão.

A geometria fibrilar ou de gotas deformadas obtida após a extrusão das misturas compatibilizadas ou não pode ser transformada em geometria de dispersão de gotas através da prensagem a quente. De fato, esse é o procedimento para a obtenção das amostras usadas nos ensaios de reometria rotacional. O procedimento de prensagem, assim como os parâmetros: tempo, pressão e temperatura, são os mesmos descritos no **APÊNDICE D (EQUAÇÃO AP1 e TABELA AP1))**.

FIGURA 4.3. Morfologia da mistura PP/PA-6(70/30), obtida através de MEV, para diferentes regiões da rosca. Temperatura da primeira zona de aquecimento da extrusora, 240°C; temperatura das demais zonas de aquecimento, 250°C; velocidade da rosca, 100rpm, de alimentação, 30rpm.

A FIGURA 4.4. apresentam micrografias representando as morfologias resultantes do processo de prensagem (moldagem) das amostras para reometria rotacional da mistura não compatibilizada nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

FIGURA 4.4. Morfologia de dispersão de gotas das amostras de PP/PA-6 usadas em reometria rotacional, composições de 70/30, 80/20 e 90/10, respectivamente.

Pode ser visto que após o processo de prensagem a quente, a morfologia de fibras passou para uma morfologia de dispersão de gotas de PA-6 imersas em uma matriz continua de PP. Esta mudança na morfologia foi observada para todas as composições da blenda PP/PA-6 produzidas com um ou dois funis de alimentação. Este resultado pode ser explicado pela teoria de fibra quebrante (TOMOTIKA [1936]). A tensão interfacial existente entre as duas fases da mistura atua no material, em estado fundido, minimizando a energia superficial da fase dispersa através da quebra das fibras de PA-6 em gotas esféricas. Este mesmo resultado foi obtido para as misturas compatibilizadas. A FIGURA 4.5 mostra uma

comparação entre as morfologias das blendas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 para as composições 70/30 e 35/35/30, respectivamente.

FIGURA 4.5. Morfologia após extrusão e prensagem a quente: a) mistura PP/PA-6(70/30); b) PP/PP-g-MAH/PA-6(35/35/30).

Pode ser visto que o tamanho das gotas da blenda compatibilizada é bem menor, quando comparado com as gotas obtidas após a prensagem da mistura sem compatibilizante. Pode ser observado também na **FIGURA 4.5.** que a dispersão do tamanho das gotas é menor para a blenda compatibilizada. Isto se deve a que o anidrido maleico atua na interface inibindo a coalescência. Este mesmo resultado foi observado para todas as composições estudadas.

A morfologia de dispersão de gotas em uma matriz contínua é o tipo apropriado para o estudo do comportamento de viscoelasticidade linear utilizando-se modelos de emulsão (PALIERNE [1990, 1991], BOUSMINA [1999]). Uma vez que esse tipo de morfologia foi obtido, foram avaliadas as

composições das misturas processadas com um e com dois funis de alimentação.

A **TABELA 4.1.** mostra um resumo da porcentagem de fase dispersa (PA-6) determinada a partir das micrografias obtidas por MEV nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

TABELA 4.1. Concentração de PA-6(%) nas misturas de PP/PA-6, para as composições 70/30, 80/20 e 90/10.

	<u>% em massa da fase dispersa usada na extrusão</u>		
	30	20	10
% obtida com um funil	31±2	22±2	9±3
% obtida com dois funis	37±3	27±4	12±3

Como pode ser visto na **TABELA 4.1.**, as porcentagens de PA-6 determinadas através da análise morfológica das composições processadas com um funil, corroboram as porcentagens em massa alimentadas na extrusora. Entretanto, as porcentagens obtidas na alimentação com dois funis apresentaram valores mais dispersos. Essa discrepância deve estar relacionada com a dificuldade de controlar duas velocidades de alimentação de forma simultânea. Por esse motivo, a fase dispersa das misturas processadas com um funil foram quantificadas para o estudo do comportamento de viscoelasticidade.

A **FIGURA 4.6.** apresenta a distribuição do raio das gotas para as misturas não compatibilizadas PP/PA-6 nas composições 99/1, 90/10, 80/20 e 70/30. Pode ser visto na **FIGURA 4.6.** que o tamanho das gotas aumenta

com o aumento do % da fase dispersa aumentando também o grau dispersão.

A TABELA 4.2. mostra os valores dos raios médios da fase dispersa nas composições 70/30, 80/20, 90/10 e 99/1.

FIGURA 4.6. Distribuição do tamanho das gotas das misturas PP/PA-6.

TABELA 4.2. Quantificação morfológica da mistura PP/PA-6 em função da composição.

Mistura	$R_v(m)$	$R_n(m)$	R_v/R_n
70/30	1,96E-5	0,70E-5	2,8
80/20	1,26E-5	5,45E-6	2,31
90/10	0,60E-5	3,90E-6	1,54
99/01	0,15E-5	0,97E-6	1,55

Pode ser visto na **TABELA 4.2.**, que a razão entre os valores do raio volumétrico e o raio numérico médio para a composição 70/30 é maior que 2,3; apresentando um amplo grau de dispersão. Já para as composições 80/20, 90/10 e 99/01 o grau de dispersão é menor. Este comportamento é esperado, pois o aumento da fase dispersa favorece a coalescência, gerando gotas de diâmetro maior, quando comparado ao das gotas que não participam da coalescência. Uma vez quantificada a morfologia da mistura PP/PA-6 nas composições 70/30, 80/20, 90/10 e 99/01, realizou-se a análise morfológica da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.

A **FIGURA 4.7.** apresenta a distribuição do raio das gotas para as misturas compatibilizadas PP/PP-g-MAH/PA-6 nas composições 45/45/10 e 49,5/49,5/1. Pode ser visto que o grau de dispersão do tamanho das gotas é pequeno quando comparado ao das misturas não compatibilizadas. Este mesmo comportamento foi observado para todas as misturas compatibilizadas.

FIGURA 4.7. Distribuição do tamanho das gotas das misturas PP/PP-g-MAH/PA-6.

A TABELA 4.3. mostra os valores dos raios médios da fase dispersa para diferentes composições das misturas compatibilizadas.

Tabela 4.3. Quantificação morfológica da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 em função da composição.

PP/ PP-g-MAH /PA	$R_v(m)$	$R_n(m)$	R_v/R_n
49,5/49,5/1	0,110E-6	0,890E-6	1,12
45/45/10	0,250E-6	0,197E-6	1,27
40/40/20	0,340E-6	0,187E-6	1,82
35/35/30	0,380E-6	2,070E-6	1,84
85/5/10	0,970E-6	5,510E-7	1,76
80/10/10	0,876E-6	6,080E-7	1,44
75/15/10	0,640E-6	4,350E-7	1,47
70/20/10	0,570E-6	4,380E-7	1,30
65/25/10	0,431E-6	3,420E-7	1,26
60/30/10	0,300E-6	2,360E-7	1,27
55/35/10	0,280E-6	2,170E-7	1,29
50/40/10	0,270E-6	2,270E-7	1,19

Pode ser visto na TABELA 4.3., que a razão entre os valores do raio volumétrico e o raio numérico médio para todas as composições é menor

que 2; apresentando um baixo grau de dispersão. Após a análise morfológica das misturas foram realizados os ensaios de reometria rotacional.

Comparando os resultados apresentados nas **TABELAS 4.2.** e **4.3.** pode ser visto que a distribuição do tamanho das gotas da fase dispersa é mais estreita para as misturas compatibilizadas. Este resultado é esperado, pois o compatibilizante estabiliza a morfologia inibindo fenômenos de coalescência. A seguir são apresentados os resultados obtidos no regime de viscoelasticidade linear.

4.3. VISCOELASTICIDADE LINEAR

Neste item, são apresentados e discutidos os resultados relacionados ao comportamento de viscoelasticidade linear das misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6. Primeiro, são apresentados ensaios dinâmicos de varredura de tempo para os polímeros puros. Numa segunda parte, são analisados os ensaios de varredura de tensão, tanto dos polímeros puros como das misturas. Após avaliar a estabilidade térmica dos materiais e a região de viscoelasticidade linear, são apresentados os resultados dos ensaios dinâmicos de varredura de frequência com tensão controlada. Finalmente, são avaliados os valores de tensão interfacial obtidos.

4.3.1. TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TEMPO

A FIGURA 4.8. apresenta o comportamento da viscosidade complexa do PP e da PA-6 em ensaios de varredura de tempo à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.8. Ensaio dinâmico de varredura de tempo, frequência 1rad/s e temperatura 240°C.

Pode ser visto na FIGURA 4.8., que o PP possui uma boa estabilidade térmica até os 10000 segundos de ensaio, a partir desse valor a viscosidade cai, indicando a cisão de cadeia. Os resultados obtidos com a PA-6 mostraram instabilidade. Pode ser visto que quanto maior a temperatura e o tempo de secagem menor a viscosidade. Isto porque a maior temperatura a reação mais facilitada é a hidrólise com redução de massa molar e quanto

mais tempo maior a conversão da reação e menor a viscosidade. Entretanto, pode ser visto também que durante os ensaios a viscosidade aumenta com o tempo, isto porque a reação mais facilitada é a polimerização com aumento da massa molar, quanto mais tempo maior a polimerização e conseqüentemente maior a massa molar e a viscosidade.

Os ensaios de varredura de tempo indicaram que os testes de varredura de frequência não devem exceder ao limite de três horas, sendo que as amostras de PA-6 devem secar-se à temperatura de 90°C durante 120hr. Outros testes serão realizados a fim de estudar o comportamento apresentado pelas amostras de PA-6 nos ensaios de varredura de tempo. A seguir, são avaliados os resultados obtidos nos ensaios de varredura de tensão.

4.3.2. TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TENSÃO

A FIGURA 4.9. mostra exemplos típicos de curvas dos módulos de armazenamento, G' , e perda, G'' , em função da tensão à temperatura de 240°C. Pode-se observar que a região de viscoelasticidade linear é mais estreita, quanto menor o valor da frequência usado no ensaio de varredura

de tensão. Este mesmo comportamento foi observado para todas as misturas analisadas.

FIGURA 4.9. Ensaio dinâmico de varredura de tensão da PA-6 para frequências de 0,1; 1 e 10rad/s.

A TABELA 4.4. apresenta os valores de tensão correspondentes à viscoelasticidade linear, obtidos experimentalmente para a faixa de frequência de 300 a 0,01rad/s à temperatura de 240°C.

Os valores de tensão reportados na TABELA 4.4. correspondem com os valores para os quais os módulos dinâmicos de armazenamento e perda são independentes da taxa de cisalhamento aplicada. Pode ser observado na Figura 4.9. que os valores de tensão, correspondentes ao comportamento de viscoelasticidade linear, dependem da faixa de frequência utilizada. Normalmente é possível definir a região de viscoelasticidade linear considerando a tensão em duas faixas de frequência, de 300 a 1rad/s e de 1 a 0,01rad/s.

Tabela 4.4. Valores de tensão correspondentes à viscoelasticidade linear a 240°C.

		Faixa de frequência (rad/s)		Tensão (Pa)
		ω_{inicial}	ω_{final}	
Materiais puros	PP	300	50	150
		50	10	100
		10	1	50
		1	0,1	30
		0,1	0,01	10
	PA-6	300	100	170
		100	50	120
		50	10	80
		10	5	60
		5	1	40
	50/50	1	0,1	20
		0,1	0,01	15
		300	100	150
		100	50	120
		50	10	60
Mistura de PP/PP-g-MAH	50/50	10	1	30
		1	0,1	15
		0,1	0,01	10
		300	100	100
		100	50	80
	70/30	50	10	60
		10	1	30
		1	0,1	15
		0,1	0,01	5
		300	100	150
	80/20	50	10	100
		10	1	50
		1	0,1	20
		0,1	0,01	10
		300	50	100
	90/10	50	10	70
		10	1	50
		1	0,1	15
		0,1	0,01	8
		300	50	150
Misturas sem compatibilizante (PP/PA-6)	35/35/30	50	10	100
		10	1	50
		1	0,1	30
		0,1	0,01	25
		300	50	180
	40/40/20	50	10	130
		10	1	100
		1	0,1	50
		0,1	0,01	30
		300	50	200
	45/45/10	50	10	150
		10	1	100
		1	0,1	50
		0,1	0,01	30
		300	50	30
Misturas com compatibilizante (PP/PP-g-MAH/PA-6)	35/35/30	50	10	100
		10	1	50
		1	0,1	30
		0,1	0,01	25
		300	50	180
	40/40/20	50	10	130
		10	1	100
		1	0,1	50
		0,1	0,01	30
		300	50	200
	45/45/10	50	10	150
		10	1	100
		1	0,1	50
		0,1	0,01	30
		300	50	30

No caso da PA-6, assim como das misturas contendo PA-6, os valores de tensão que correspondem à região de viscoelasticidade linear variam muito em função da frequência, sendo necessário caracterizar de 5 a 7 intervalos frequência.

Na **Tabela 4.4**, foram reportados os valores de tensão para intervalos de frequência contínuos, varrendo a faixa de 300 a 0,01 rad/s. Uma vez caracterizada a região de viscoelasticidade linear, os ensaios de varredura dinâmica de tempo foram conduzidos para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros puros.

4.3.3. TESTE DE CISALHAMENTO OSCILATÓRIO DE BAIXAS AMPLITUDES

Os testes de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA) oferecem importantes informações reológicas dos materiais estudados. A **FIGURA 4.10** apresenta um exemplo típico da curva de viscosidade de cisalhamento zero em função da frequência para a PA-6 à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.10. Ensaio de COBA da PA-6 extrudada. Temperatura do ensaio 240°C.

Podemos observar na FIGURA 4.10., que o ensaio de varredura de frequência para a PA-6, foi programado com sete seqüências. As faixas de frequência de cada seqüência, assim como os valores de tensão aplicados foram determinados através dos ensaios dinâmicos de varredura de tensão (Vide TABELA 4.4.). Este mesmo procedimento foi utilizado para todos os materiais estudados com o objetivo de trabalhar na região de viscoelasticidade linear. A TABELA 4.5. apresenta os valores de viscosidade de cisalhamento zero obtidos à temperatura de 240°C.

TABELA 4.5. Viscosidade de cisalhamento zero à temperatura de 240°C.

Material	η (Pa.s)
PA-6	500
PP	700
PP/PP-g-MAH (50/50)	1400

Os valores de viscosidade de cisalhamento zero reportados na TABELA 4.5., correspondem às amostras prensadas após a extrusão. Para avaliar a degradação dos materiais, os resultados obtidos foram comparados aos de amostras prensadas sem processamento prévio. A FIGURA 4.11. mostra o resultado desta comparação.

FIGURA 4.11. Ensaios de varredura de frequência de amostras com e sem processo de extrusão.

Podemos observar na FIGURA 4.11., que as curvas de viscosidade das amostras prensadas após a extrusão ficaram abaixo das curvas obtidas para as amostras sem processamento. Para o polipropileno o valor da viscosidade de cisalhamento zero variou de 905Pa.s, amostra sem extrusão, para 620Pa.s nas amostras extrudadas. Esta diferença é lógica considerando as temperaturas e taxas de cisalhamento geradas durante o processo de extrusão. Entretanto, os ensaios de varredura de tempo mostraram, que as

amostras de PP, prensadas após a extrusão, possuem estabilidade térmica suficiente para a realização dos ensaios de reometria rotacional. Continuando com a análise da **FIGURA 4.11.**, pode-se observar um comportamento similar entre as curvas de viscosidade, da PA-6 com e sem extrusão, na faixa de frequência de 0,3 a 300rad/s. A viscosidade de cisalhamento zero da PA-6, quando considerada a faixa de frequência de 0,3 a 300rad/s, passa de 387Pa.s, amostras sem extrusão, para 330Pa.s nas amostras extrudadas. Para valores de frequências menores que 0,3rad/s, a curva de viscosidade das amostras sem processamento sobe. Este comportamento não deve estar relacionado a problemas de degradação, pois a amostra extrudada, mais degradada, apresentou um comportamento linear para toda a faixa de frequência.

Os ensaios de varredura de frequência também permitem determinar os módulos de armazenamento e perda dos materiais. Estes parâmetros são importantes na determinação da tensão interfacial entre polímeros através dos modelos de emulsão (**PALIERNE [1990, 1991]**, **BOUSMINA [1999]**). A **FIGURA 4.12.** mostra as curvas típicas dos módulos de armazenamento, $G'(\omega)$ e de perda, $G''(\omega)$, para dois grupos de amostras de PA-6. A **TABELA 4.6.** apresenta as características que diferenciam as amostras dos grupos I e II.

TABELA 4.6. Características das amostras usadas nos ensaios de varredura de frequência.

Grupo	Número de amostras	Parâmetros de secagem	
		Temperatura (°C)	Tempo (hr)
I	5	70	48
	4	90	72
II	4	90	72
	8	90	120

FIGURA 4.12. Ensaios de varredura de frequência de amostras de PA-6.

Pode ser observado na FIGURA 4.12., que para ambos os grupos de amostras I e II, o módulo de perda, G'' , apresentou o mesmo comportamento para toda a faixa de frequência. Entretanto, o comportamento do módulo de armazenamento, G' , observado nas amostras dos grupos I e II variou em função da frequência. As amostras de ambos os grupos apresentaram comportamento similar na faixa de frequência de 3 a 300 rad/s. Para valores menores que 3 rad/s as curvas do módulo de armazenamento mostraram tendências diferentes. Nas amostras do grupo I, observou-se um platô

secundário bem pronunciado. Já as amostras do grupo II apresentaram uma pequena ondulação em sentido oposto ao platô das amostras do grupo I. Esta tendência no módulo de armazenamento para baixas frequências, apresentada por amostras de PA-6 não foi encontrada em nenhum registro da literatura especializada. De fato, são muito poucos os artigos contendo informação sobre o comportamento do módulo de armazenamento da PA-6. SCHOLZ ET AL. [1989] e ASTHANA ET AL. [1997] publicaram curvas do módulo de armazenamento da PA-6 em função da frequência, mas só na faixa de 1 a 100rad/s, nesta faixa de frequência o comportamento apresentado na literatura coincide com o comportamento observado nos dois grupos de amostras testados neste projeto. A partir da análise da FIGURA 4.12. e a TABELA 4.6., podemos supor que a diferença no módulo de armazenamento das amostras de PA-6 deve estar relacionada às condições de secagem, pois os parâmetros de processamento, assim como as condições de ensaio, foram mantidas constantes. Na sequência deste trabalho foi utilizada a curva do módulo de armazenamento obtida com amostras do grupo II. Esta decisão foi baseada considerando-se que as amostras do grupo II foram secas por mais tempo (vide TABELA 4.6.) e que os ensaios dinâmicos de varredura de tempo apontaram uma melhor estabilidade térmica em amostras secas durante 120 ou mais horas.

A FIGURA 4.13. apresenta as curvas dos módulos de armazenamento e perda, respectivamente, da mistura PP/PA-6 e dos respectivos polímeros puros.

FIGURA 4.13. Módulo de armazenamento e perda dos polímeros PP, PA-6 e da mistura PP/PA-6.

Pode-se observar na FIGURA 4.13., que para altos valores de frequência (maiores que 10rad/s) os valores dos módulos dinâmicos, G' e G'' , das misturas, foram intermediários entre os valores dos módulos dos polímeros puros. Sendo que as curvas dos módulos dinâmicos do PP, material matriz, quase coincidem com as curvas das misturas. Para baixas frequências (menores que 10rad/s), os módulos dinâmicos das misturas localizam-se acima dos valores correspondentes aos polímeros puros. Esta diferença é pouco acentuada para o módulo de perda. Entretanto, para o

módulo de armazenamento o afastamento dos valores das misturas com relação aos polímeros puros foi bem pronunciado, este mesmo comportamento foi observado por SCHOLZ ET AL. [1989]. Para baixas frequências as curvas do módulo de armazenamento apresentaram um pequeno platô secundário, que aumentou com o acréscimo da fase dispersa, fração de PA-6, e com a diminuição da razão de viscosidade entre as fases puras, PP e PA-6. Este mesmo comportamento foi observado por GRAEBLING ET AL. [1993] e SHI ET AL. [2002].

A FIGURA 4.14. mostra as curvas dos módulos de armazenamento e perda, respectivamente, da PA-6 e da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6, nas composições 50/50/0, 35/35/30 e 45/45/10. As misturas compatibilizadas foram sempre processadas considerando iguais porcentagens de PP com e sem anidrido maleico, por isso na comparação dos módulos dinâmicos, das misturas compatibilizadas com os polímeros puros, não foi utilizado o PP como referencia e sim a mistura PP/PP-g-MAH (50/50). Pode-se observar na FIGURA 4.14., que para valores de frequência altos o comportamento das misturas compatibilizadas foi similar ao das misturas sem compatibilizante. Para baixas frequências os módulos dinâmicos das misturas compatibilizadas foram localizados acima dos valores correspondentes aos polímeros que formam as misturas.

FIGURA 4.14. Módulo de armazenamento e perda da PA-6 e das misturas PP-g-MAH, PP/PP-g-MAH/PA-6.

A diferença entre as curvas do módulo de armazenamento da fase matriz e das misturas observada na FIGURA 4.14. continuou a ser mais acentuada com o aumento da fração de fase dispersa. Este mesmo comportamento foi observado por SHI ET AL. [2002].

Depois de ter quantificado a fase dispersa, ter determinado a viscosidade de cisalhamento zero dos polímeros puros e os módulos dinâmicos das misturas e seus componentes, foi estudado o tempo de relaxação da fase dispersa das misturas poliméricas.

4.3.4. TEMPO DE RELAXAÇÃO

A importância da determinação dos tempos de relaxação está no fato deles possibilitarem o cálculo da tensão interfacial entre polímeros em misturas poliméricas imiscíveis e compatibilizadas, respectivamente, o que é muito interessante do ponto de vista industrial (GRAMESPACHER E MEISSNER [1992], JACOBS ET AL. [1999]).

A determinação do tempo de relaxação pode ser realizada a partir da análise dos módulos dinâmicos obtidos experimentalmente através de testes de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA). Através destes ensaios é possível captar diferentes eventos, o primeiro, conhecido como tempo de relaxação do material, interpreta-se como uma resposta das moléculas do material a uma determinada perturbação, deformação. Já para as misturas poliméricas, além da relaxação das moléculas, estes tempos de relaxação são manifestações diretas da morfologia das misturas, compatibilizadas ou não, interpretando-se como tempo de relaxação da forma da fase dispersa, λ_F , e do compatibilizante, λ_β . Na curva experimental do módulo de armazenamento de uma mistura estes tempos aparecem como pequenos platôs. Entretanto, estes platôs nem sempre possuem uma

intensidade que permita sua leitura, por isso eles podem ser estudados a partir do uso do espectro de relaxação, $H(\lambda)$, que é uma técnica de visualização de tempos de relaxação (GRAMESPAHER E MEISSNER [1992]). A seguir serão abordados aspectos fundamentais para o estudo do tempo de relaxação através do espectro de relaxação ponderado.

4.3.4.1. ESPECTRO DE RELAXAÇÃO

Neste item são analisados os espectros de relaxação tanto dos polímeros puros como das diferentes misturas estudadas. Os espectros de relaxação foram determinados usando dois programas: o primeiro é o programa fornecido pela Rheometric e o segundo um programa desenvolvido por HONERKAMP E WEESE [1993]. O uso deste último foi incorporado em nossos estudos porque o programa fornecido pela Rheometric é uma caixa fechada, ou seja, não é possível acessar às especificações do método de conversão dos módulos dinâmicos no espectro de relaxação, e foram encontradas algumas inconsistências durante a obtenção dos espectros. Com ambos programas calculam-se o espectro de relaxação a partir das curvas dos módulos dinâmicos: armazenamento e perda em função da frequência. A FIGURA 4.15. apresenta curvas típicas de

viscosidade, tensão e módulos dinâmicos para o PP, em função da frequência, obtidas a partir de ensaios de COBA à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.15. Curvas típicas de ensaios de COBA com uma ou seis seqüências de tensão para o PP à temperatura de 240°C.

Como pode ser visto na **FIGURA 4.15.**, dois tipos de procedimentos experimentais diferentes foram testados na obtenção dos módulos dinâmicos. O primeiro procedimento consiste em manter uma tensão constante ao longo de todo o ensaio de COBA, considerando que, para toda a faixa de frequência a resposta do material encontra-se na região de viscoelasticidade linear, quando submetido a esse valor de tensão. Este argumento não é sempre válido. O segundo procedimento é mais rigoroso, pois consiste em dividir o ensaio em várias seqüências, sendo que para cada uma destas seqüências é utilizado um valor de tensão diferenciado que corresponde à região de viscoelasticidade linear do material. Este segundo

procedimento é mais conveniente quando é preciso garantir que a resposta do material corresponde à região de viscoelasticidade linear. Entretanto, a mudança de tensão entre uma seqüência e outra pode gerar pequenas flutuações nas curvas dos módulos dinâmicos que por sua vez podem ser interpretadas como picos de relaxação na obtenção do espectro de relaxação. Este aspecto será analisado com o intuito de avaliar o espectro de relaxação obtido através dos dados dos ensaios de COBA com mais de uma seqüência (tensão variável). A seguir é feita uma análise da obtenção do espectro de relaxação a partir dos programas da Rheometric e de HONERKAMP E WEESE [1993].

A **FIGURA 4.16.** apresenta as curvas do espectro de relaxação correspondente ao PP. Com o objetivo de facilitar a análise dos resultados obtidos, a **FIGURA 4.16.** foi dividida em quatro gráficos, sendo que em todos eles os espectros estão apresentados considerando três conjuntos de dados experimentais. Primeiro, o espectro de relaxação foi determinado considerando todos os pontos na curva dos módulos dinâmicos. Numa segunda análise foi obtido o espectro de relaxação desconsiderando os pontos que correspondem à resposta inicial dos ensaios de COBA, região de altas freqüências, pontos 1 e 2 da **FIGURA 4.15.** Este descarte foi feito com o intuito de avaliar os efeitos de inércia mecânica do reômetro na resposta reológica. Por último, foi determinado o espectro de relaxação

desconsiderando, além dos pontos que correspondem ao início do ensaio, os pontos finais de leitura do equipamento, pontos 3 e 4 da FIGURA 4.15.. Esta última variante foi considerada para avaliar se os dados correspondentes à última leitura são ou não afetados por fatores mecânicos.

FIGURA 4.16. Espectros de relaxação ponderados obtidos para o PP a partir dos dados experimentais correspondentes à FIGURA 4.15.

Nos dois primeiros gráficos da **FIGURA 4.16.**, (a) e (b), são apresentados os espectros de relaxação obtidos pelo programa da Rheometric e de **HONERKAMP E WEESE [1993]**, respectivamente. Nestes dois gráficos foram agrupados os espectros relativos às curvas dos módulos dinâmicos obtidos quando usadas uma ou seis seqüências nos ensaios de COBA. Como pode ser visto na **FIGURA 4.16.(a)** existe um máximo discreto nas curvas do espectro de relaxação obtidas pelo programa da Rheometric quando usado, para a conversão, os dados dos módulos dinâmicos correspondentes a ensaios de COBA com seqüência única (tensão constante). Também pode ser observado que, para o espectro de relaxação determinado quando utilizados os módulos dinâmicos correspondentes a seis seqüências de tensão (tensão variável), nos ensaios de COBA, existe uma acentuação maior dos máximos (picos). Neste caso é visível a existência de um segundo máximo quando o espectro de relaxação é construído desconsiderando os dados iniciais e finais da leitura experimental nos ensaios de COBA. Na **FIGURA 4.16.(b)** pode ser observado que, quando os espectros de relaxação são determinados pelo programa de **HONERKAMP E WEESE [1993]**, as curvas obtidas apresentam máximos bem pronunciados podendo ser referidos como nítidos picos. As curvas dos espectros relativos aos ensaios de COBA com seis seqüências de tensão apresentam dois picos,

independentemente do número de dados experimentais utilizados na construção do espectro.

Comparando os resultados apresentados nas FIGURA 4.16.(a) e (b) obtidos a partir dos programas da Rheometric e de HONERKAMP E WEESE [1993], pode ser concluído que o programa de HONERKAMP E WEESE [1993] proporcionou curvas de espectros com amplitudes e intensidades mais similares entre si, independentemente do número de seqüências usadas nos ensaios de COBA e do número de dados experimentais utilizados na transformação. Outras considerações podem ser feitas a partir da FIGURA 4.16.(c) e (d), onde são apresentados os mesmos resultados dos gráficos (a) e (b), apenas agrupados atendendo a outro critério. No gráfico (c) apresentam-se os espectros de relaxação, obtidos pelo programa da Rheometric e de HONERKAMP E WEESE [1993], relativos às curvas dos módulos dinâmicos obtidos quando usada uma seqüência única (tensão constante) nos ensaios de COBA. No gráfico (d) apresentam-se os resultados correspondentes ao uso de seis seqüências.

A partir da análise do gráfico (c) da FIGURA 4.16. é possível concluir que os espectros de relaxação obtidos através de ambos programas fornecem o mesmo valor de tempo para a primeira relaxação. Entretanto, o espectro determinado através do programa da Hornerkamp prevê ou captura alguma perturbação ou relaxação secundária mesmo para espectros

relativos a ensaios de COBA com seqüência única. Esta captura não é constatada quando usado o programa da Rheometric. Se compararmos o tempo de ocorrência da suposta segunda relaxação capturada a partir do programa de **Honerkamp e Weese [1993]** para ensaios de COBA de seqüência única de tensão (**FIGURA 4.16.(c)**) com o segundo pico de relaxação, obtido para ensaios de COBA de seis seqüências (**FIGURA 4.16.(d)**), temos que, ambas ocorrências aparecem para o mesmo valor de tempo. Esta observação poderia estar relacionada ao fato de que o segundo pico capturado, para ensaios de COBA de várias seqüências, não é um efeito da mudança de tensão entre uma e outra seqüência, e sim, a resposta a uma relaxação. Outra observação importante feita, a partir do gráfico (d) da **FIGURA 4.16.**, é que no caso dos espectros relativos a ensaios de COBA de seis seqüências os tempos de relaxação determinados pelo programa da Rheometric são sempre menores aos determinados pelo programa da Honerkamp. Por outra parte, a curva do espectro de relaxação determinada pelo programa da Rheometric, obtida para ensaios de COBA com seis seqüências e sem levar em consideração as leituras iniciais e finais dos ensaios, apresentou um formato diferente de todos os outros obtidos através do uso deste programa, sendo observados dois picos bem definidos e uma terceira perturbação ou relaxação. Não foi possível interpretar com absoluta clareza as curvas dos espectros de relaxação obtidas. Entretanto,

estes resultados foram reprodutíveis e algumas conclusões parciais podem ser desde já apresentadas:

- a) Não existiu uma diferença significativa na determinação do espectro de relaxação das fases puras, PP e PA-6, quando considerados ou não os dados iniciais de leitura experimental nos ensaios de COBA, a maior diferença foi de até 0.1s.
- b) Foram observadas diferenças entre as curvas dos espectros quando considerados ou não os pontos correspondentes aos dados finais de leitura experimental nos ensaios de COBA. Entretanto, essas diferenças não alteraram, em nenhum caso, os valores de tempo referente à primeira relaxação.
- c) O programa de **HONERKAMP E WEESE [1993]** mostrou-se mais eficiente na captura de um segundo pico de relaxação para a fase pura PP. Este pico foi constatado mesmo nos ensaios de COBA de seqüências única de tensão, o que permite descartar a possibilidade de que este pico esteja relacionado às mudanças de tensão entre uma ou outra seqüência nos ensaios de COBA.

A seguir é feita uma análise similar à anterior para as misturas de PP/PA-6 na concentração 90/10.

A FIGURA 4.17. apresenta o espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6 na composição 90/10. Todos os espectros apresentados nesta figura correspondem a ensaios de COBA realizados à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.17. Espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6 (90/10).

Pode ser visto na FIGURA 4.17. que quando determinado o espectro de relaxação da mistura 90/10 pelo programa de HONERKAMP E WEESE [1993], utilizando-se dados de ensaios de COBA correspondentes a uma ou várias seqüências de tensão, as curvas obtidas apresentaram apenas um máximo. Este formato da curva não é o esperado, pois no espectro de relaxação de uma mistura devem aparecer, a priori, as relaxações das fases puras mais a relaxação da forma da fase dispersa. Por outro lado, o espectro de relaxação correspondente ao ensaio de COBA de várias seqüências de tensão determinado a partir do programa fornecido pela Rheometric,

apresentou quatro pontos de perturbação, picos de relaxação. Considerando que o espectro de relaxação do PP apresentou dois picos de relaxação poderia, numa primeira tentativa, justificar-se a existência destes quatro picos.

Uma análise mais detalhada das observações realizadas a partir da **FIGURA 4.17.** será feita no próximo item, onde os espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PA-6 nas composições 90/10, 80/20 e 70/30 serão avaliados. Entretanto, a partir da reprodutibilidade no formato do espectro de relaxação obtido para as misturas de PP/PA-6 na concentração 90/10 algumas conclusões parciais podem ser desde já apresentadas:

- a) Ao contrário do acontecido para as fases puras PP e PA-6, o programa fornecido pela Rheometric para a determinação do espectro de relaxação mostrou-se mais eficiente na captura dos tempos de relaxação da mistura PP/PA-6. Este resultado foi observado para as concentrações 90/10, 80/20 e 70/30.
- b) Os espectros de relaxação relativos aos dados experimentais dos ensaios de COBA com várias frequências (tensão variável), determinados pelo programa da Rheometric, apresentaram até quatro máximos, tendo alguns destes pouca intensidade.

Avaliando as conclusões parciais dos resultados obtidos na análise dos espectros de relaxação das fases puras e das misturas não é possível

definir qual dos dois programas, **HONERKAMP E WEESE [1993]** ou Rheometric, oferece maior precisão na determinação do espectro de relaxação. Entretanto, utilizamos nas subseqüentes análises as curvas do espectro de relaxação das fases puras PP e PA-6 determinadas pelo programa de **HONERKAMP E WEESE [1993]**, sendo que este se mostrou mais eficiente para a captura da relaxação das fases puras. Já para as misturas de PP/PA-6 serão utilizados ambos os espectros, Rheometric e **HONERKAMP E WEESE [1993]**, com o propósito de realizar a melhor avaliação possível. Em todos os casos serão usados espectros que correspondem a ensaios de COBA de várias seqüências, tensão variável, pois não foi constatada nenhuma influência negativa das mudanças de tensão, entre seqüências, no formato dos espectros de relaxação. Os ensaios de COBA de tensão variável favorecem não apenas o trabalho na região de viscoelasticidade linear do material, como também os espectros de relaxação correspondentes a estes ensaios ofereceram resultados mais expressivos. A seguir é feita uma análise mais detalhada dos espectros de relaxação obtidos para as misturas de PP/PA-6 não compatibilizadas.

4.3.4.2. ESPECTRO DE RELAXAÇÃO DAS MISTURAS NÃO COMPATIBILIZADAS

Neste item serão interpretados os espectros de relaxação ponderados das misturas não compatibilizadas de PP/PA-6. A **FIGURA 4.18.** mostra as curvas do espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6 nas composições 90/10, 80/20 e 70/30, assim como também o espectro das fases puras PP e PA-6. Todos os espectros apresentados nesta figura correspondem a testes de COBA realizados à temperatura de 240°C. Para cada uma das composições da mistura a figura apresenta gráficos de quantificação morfológica. Estes gráficos não estão apresentados com o intuito de fornecer uma definição precisa do valor do raio das gotas, mas sim permitir avaliar o formato da distribuição da fase dispersa para cada concentração. Pode ser visto na **FIGURA 4.18.** que para todas as composições analisadas da mistura PP/PA-6 (90/10, 80/20 e 70/30), os espectros de relaxação ponderados obtidos através do programa da Rheometric apresentaram três picos de relaxação, sendo que, para estas composições o primeiro pico situa-se à direita do pico principal do espectro de relaxação da fase matriz de PP ($\lambda_{PP} = 0,1s$).

FIGURA 4.18. Espectro de relaxação ponderado e quantificação morfológica da mistura PP/PA nas composições 90/10, 80/20 e 70/30.

A diferença máxima entre os tempos de relaxação correspondentes a estes picos foi de 0,09s, pelo que podemos concluir que, o primeiro pico do espectro de relaxação de cada uma das composições corresponde com o tempo de relaxação da fase matriz. Também pode ser observado que para a composição 90/10 o último pico presente no espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6 ($\lambda=8,5s$) coincide com o tempo de relaxação determinado no espectro ponderado da fase dispersa ($\lambda_{PA-6} = 8,4s$). Entretanto, para a composição 80/20 o terceiro pico no espectro de relaxação ponderado da mistura não aparece bem definido, na verdade é possível observar uma perturbação no formato da curva do espectro de relaxação, mas a mesma não chega a ser um máximo. Já para a composição 70/30 o terceiro pico presente no espectro de relaxação ponderado da mistura ($\lambda = 15,3s$) aparece para um tempo muito elevado quando comparado com o tempo da fase dispersa, diferença de 7s entre ambos os tempos de relaxação. A partir destas análises algumas interrogativas são levantadas:

- a) Estaria relacionado à relaxação das moléculas da fase dispersa o terceiro pico presente no espectro de relaxação ponderado da mistura de PP/PA-6 na composição 70/30 obtido através do programa da Rheometric, mesmo existindo uma diferença de sete segundos quando comparado ao tempo obtido a partir do espectro de relaxação da fase dispersa?

- b) Como explicar que para a composição 80/20, não se observa um terceiro pico bem definido quando as composições extremas apresentaram com boa intensidade?
- c) Pertenceria ao tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa, λ_F , o segundo pico presente nos espectros de relaxação ponderados das três composições da mistura PP/PA-6?

Com o intuito de tentar esclarecer as questões anteriores uma previsão da localização dos tempos de relaxação da forma da fase dispersa foi realizada para cada uma das concentrações 90/10, 80/20 e 70/30 utilizando-se a Equação 3.35, para a estimativa do tempo de relaxação da forma da fase dispersa prevista por GRAEBLING *ET AL.* [1993]:

$$\lambda_F = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]}{10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)} \quad (3.35)$$

onde: λ_F é o tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa; R_v é o raio volumétrico médio; K é a razão de viscosidades; η_m é a viscosidade da matriz; ϕ é fração volumétrica da fase dispersa; e α é a tensão interfacial entre os polímeros.

Para a realização deste cálculo utilizaram-se os valores de R_v mostrados nos gráficos de quantificação morfológica da FIGURA 4.18.. O valor da tensão interfacial foi varrido desde 9mN/m até 14mN/m, sendo esta a faixa de valores de tensão interfacial encontrada na literatura

especializada (ASTHANA ET AL. [1999]; VERDIER ET AL. [2000]; SHI ET AL. [2002]). A TABELA 4.7. apresenta os valores estimados de tempo de relaxação da forma da fase dispersa para a mistura PP/PA-6, assim como os três tempos de relaxação observados para cada composição nos espectros mostrados na FIGURA 4.18.. Pode ser visto que o valor do tempo de relaxação da forma da fase dispersa, estimado a partir da EQUAÇÃO (3.35) utilizando um valor de tensão interfacial de 14mN/m, coincide com o valor determinado experimentalmente para cada uma das composições da mistura de PP/PA-6 usando o programa da Rheometric, sendo que a diferença máxima foi de 0,06s para a composição 70/30.

TABELA 4.7. Tempo de relaxação estimado da forma da fase dispersa da mistura PP/PA-6 para diferentes valores de tensão interfacial.

Tempo de relaxação da forma da fase dispersa, λ_F [s]			
Tempo de relaxação estimados (EQUAÇÃO (3.35))			
λ [N/m]	90/10	80/20	70/30
0,009	1,1	2,2	3,75
0,01	0,99	1,98	3,38
0,011	0,9	1,81	3,08
0,012	0,82	1,65	2,8
0,013	0,76	1,52	2,6
0,014	0,71	1,42	2,41
Tempo de relaxação observado nos espectros			
λ_1	0,01	0,03	0,05
λ_2	0,73	1,37	2,35
λ_3	8,52	6,63*	15,32
Tempo de relaxação observado nos espectros			
	Polipropileno	Poliamida	
λ_1	0,1	8,39	
λ_2	0,829		

(*) Este tempo não corresponde a um pico e sim a uma perturbação da curva.

As análises feitas levam a acreditar que os dois primeiros picos observados no espectro de relaxação ponderado das três composições da mistura PP/PA-6, determinado a partir do programa da Rheometric, correspondem à relaxação das moléculas da fase matriz, PP, e da forma da fase dispersa, respectivamente. Como foi dito anteriormente no caso da composição 90/10 com dispersão $R_v/R_n = 1,54$, o terceiro pico observado no espectro de relaxação ponderado da mistura coincide com o pico de relaxação da fase dispersa, fechando assim a avaliação do espectro de relaxação para a composição 90/10. Finalmente, para tentar explicar o terceiro pico dos espectros de relaxação das misturas 80/20 e 70/30, foram relacionados estes espectros com os dados da quantificação morfológica apresentados nos gráficos da **FIGURA 4.18.** Devido ao alto índice de dispersão do tamanho das gotas da fase dispersa observado para a composição 70/30, $R_v/R_n = 2,8$, pode-se tentar explicar o deslocamento do terceiro pico do espectro de relaxação desta mistura ($\lambda = 15,32s$) com relação ao tempo de relaxação da fase dispersa ($\lambda_F = 8,39s$) considerando-se duas possíveis hipóteses:

- a) Efeitos de relaxação da forma de gotas de tamanho muito diferente ao raio volumétrico médio determinado.
- b) Efeitos devido à existência do fenômeno da coalescência durante os testes de COBA.

Para tentar avaliar estas duas alternativas, primeiro foi calculado, a partir da **EQUAÇÃO (3.35)**, o valor de raio da fase dispersa que corresponde a um tempo de 15,32s quando considerada uma tensão interfacial de 14mN/m. O raio da fase dispersa determinado foi de 120 μ m, este valor de raio da fase dispersa é muito grande quando comparado aos valores de raio quantificados a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura, MEV, então, o deslocamento não deve estar somente relacionado com a relaxação da forma de gotas da fase dispersa de tamanhos irregulares. Por outra parte para avaliar a existência de possíveis fenômenos de coalescência é necessário primeiro comparar o ciclo de deformação e relaxação de gotas da fase dispersa de uma mistura polimérica deformadas em um ensaio de COBA. A **FIGURA 4.19.** mostra uma representação esquemática destes ciclos quando considerado ou não o fenômeno da coalescência. Pode ser visto que o ciclo de deformação inicia-se com uma leve perturbação das gotas, as quais deformam-se e alinham-se segundo a variação da tensão aplicada. No momento que a tensão de cisalhamento decresce no tempo, a tensão interfacial atua restaurando a forma esférica original da gota, isto é, relaxando as gotas. Para o caso das misturas poliméricas onde ocorre coalescência, temos uma combinação dos dois ciclos presentes na **FIGURA 4.19.**, pois a coalescência acontece apenas para um número determinado de gotas que durante o cisalhamento entram em

colisão e se unem para formar uma partícula maior com o objetivo de minimizar a energia livre do sistema, reduzindo a área interfacial entre seus componentes (YU ET AL. [2000A, 2000B]).

FIGURA 4.19. Ciclo de deformação e relaxação de gotas deformadas em um ensaio de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes com e sem a presença de coalescência.

A FIGURA 4.20. mostra imagens típicas da morfologia da mistura PP/PA-6 para as composições 80/20 e 70/30 correspondentes a amostras analisadas antes e após ensaios de COBA, respectivamente.

FIGURA 4.20. Morfologia de amostras da mistura PP/PA-6 nas composições 80/20 e 70/30 antes e após ensaios de COBA, respectivamente.

Pode ser visto na FIGURA 4.20. que para o caso da composição 70/30 após a amostra ser submetida a um teste de COBA de seis seqüências com tensão variável, obteve-se uma morfologia que denota a presença do fenômeno da coalescência. Também pode ser visto que para ambas composições algumas das gotas que sofreram coalescência ou simplesmente deformação não atingiram a forma esférica mesmo no final do teste de COBA. A FIGURA 4.21. mostra uma seqüência de imagens da evolução morfológica da mistura 80/20 num estágio a quente. A amostra analisada foi submetida a uma tensão de compressão dentro do estágio, sendo que a mesma foi mantida até o final do ensaio.

FIGURA 4.21. Evolução morfológica da mistura PP/PA-6 na composição 80/20.

A tensão aplicada foi equivalente à pressão sofrida pela amostra nos testes de COBA. Pode ser visto que a tensão de compressão aplicada produz a aproximação das gotas da fase dispersa formando um filme entre elas. Após esta aproximação inicia-se a drenagem do filme existente entre as partículas até atingir uma espessura crítica. Logo ocorre a ruptura do filme devido à instabilidade interfacial e a partir deste instante desenvolve-se a evolução da forma das partículas em contato até atingir a forma esférica. Como pode ser observado este mecanismo se repete sucessivamente e em muitos casos após um período de três horas ainda existiram gotas em coalescência ou em fase de evolução.

Fazendo uma analogia com um ensaio de COBA, podemos dizer que todas estas perturbações acontecem ao tempo em que o equipamento capta a resposta reológica do material, isto com certeza, compromete a interpretação dos resultados na determinação do espectro de relaxação. Também é comprometida a análise posterior dos modelos de emulsão, pois a evolução morfológica afeta diretamente o tamanho e a distribuição de tamanho da fase dispersa, parâmetros estes considerados constantes nos diferentes modelos teóricos de emulsão.

Provavelmente o tempo de relaxação da forma da fase dispersa encontrado para as mistura 80/20 e 70/30 corresponde às gotas que não participaram de coalescência e que atingiram a forma esférica após a

deformação, pois os valores obtidos experimentalmente coincidiram rigorosamente com os estimados através da **EQUAÇÃO (3.35)**. Entretanto, não está claro ainda se o equipamento ou mesmo o programa utilizado é capaz de capturar estas informações de forma separadas, pois não se encontraram registros na literatura abordando estes aspectos. Em todo caso podemos dizer que é possível que o deslocamento dos picos relativos às fases puras presentes no espectro de relaxação das misturas 80/20 e 70/30 seja provocado pela combinação da existência de uma alta dispersão do tamanho das gotas da fase dispersa e a ocorrência do fenômeno de coalescência acompanhado ao fato de que algumas gotas não atingem a forma esférica após o alívio de tensão durante os ensaios de COBA.

Para finalizar a análise do tempo de relaxação das misturas não compatibilizadas serão comparados espectros de relaxação ponderados correspondentes a ensaios de COBA com e sem cisalhamento prévio. Quatro histórias de cisalhamento serão utilizadas nesta análise: taxa de cisalhamento de $0,5\text{s}^{-1}$ durante 20s e 100s e taxa de cisalhamento de $0,1\text{s}^{-1}$ e 1s^{-1} durante 500s. A **FIGURA 4.22.** mostra esta comparação para a composição 70/30. Pode ser visto que para as histórias de deformação com taxa de cisalhamento de $0,5\text{s}^{-1}$ durante 20s e 100s, respectivamente, **FIGURA 4.22.(a)** e **(d)**, existiu um aumento do tempo de ocorrência de todos os picos quando comparados com os tempos de relaxação obtidos através dos dados

de um ensaio de COBA sem cisalhamento prévio. Esta variação deve, a princípio, estar relacionada à mudança morfológica provocada pelo cisalhamento prévio imposto à amostra, onde através do fenômeno da coalescência deve existir um novo valor do raio volumétrico médio, assim como do índice de dispersão do tamanho das gotas da fase dispersa.

FIGURA 4.22. Espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PA-6 na composição 70/30 relativos a ensaios de COBA realizados sem e com cisalhamento prévio (ccp).

Também pode ser observado na **FIGURA 4.22.** que para o espectro de relaxação correspondente ao ensaio de COBA com cisalhamento prévio de $0,1\text{s}^{-1}$ durante 500s, **FIGURA 4.22.(b)**, o tempo de ocorrência dos picos em um caso aumentou e nos outros dois diminuiu, este comportamento não é muito claro, mas fazendo uma analogia com a evolução morfológica apresentada na **FIGURA 4.21.** é possível relacionar o comportamento obtido ao fato de que como a amostra esteve mais tempo submetida à deformação, talvez isto gerou deformações ou coalescência de gotas que não tiveram o tempo suficiente para retornar à forma esférica. Pode ser observado também no espectro de relaxação ponderado correspondente ao teste de COBA com a história de deformação mais severa, cisalhamento prévio de 1s^{-1} durante 500s, **FIGURA 4.22(d)**, que praticamente não apareceram diferenças nos tempos de relaxação quando comparados com os tempos do espectro relativo aos ensaios de COBA sem cisalhamento prévio. À primeira vista não existe uma explicação lógica para este fato, a menos que tenha existido um equilíbrio entre os fenômenos de coalescência e quebra durante o cisalhamento.

A seguir é feita uma análise detalhada dos espectros de relaxação obtidos para as misturas de PP/PA-6 compatibilizadas.

4.3.4.3. ESPECTRO DE RELAXAÇÃO DAS MISTURAS COMPATIBILIZADAS

Neste item serão analisados os espectros de relaxação ponderados das misturas compatibilizadas PP/PP-g-MAH/PA-6. Foram analisados os espectros de relaxação ponderados da mistura compatibilizada PP/PP-g-MAH/PA-6 nas composições: 45/45/10, 35/35/30, 40/40/20, 85/5/10, 80/10/10, 75/15/10, 70/20/10, 65/25/10, 60/30/10, 55/35/10 e 50/40/10.

A FIGURA 4.23. mostra o espectro de relaxação do PP e da mistura PP/PP-g-MAH na composição 50/50.

FIGURA 4.23. Espectro de relaxação do PP e do PP/PP-g-MAH (50/50).

Pode ser visto que o primeiro pico de relaxação de ambos materiais encontra-se localizado no mesmo valor de tempo. O segundo pico aparece para tempos muito maiores no caso da mistura de PP/PP-g-MAH (50/50). A presença de dois picos nestes espectros pode ser devida ao fato de que exista uma dispersão apreciável do tamanho das cadeias tanto do PP puro como do PP usado na grafitização, além da presença de aditivos. A diferença na localização do segundo pico talvez esteja relacionada com a influência do anidrido maleico no caso da mistura de PP/PP-g-MAH. A **FIGURA 4.24.** mostra uma comparação entre os espectros de relaxação obtidos através do programa da Rheometric e de **HONERKAMP E WEESE [1993]** para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 com diferentes composições. Pode ser visto que para as misturas compatibilizadas foram observados dois ou três picos de relaxação. No caso de uma mistura polimérica compatibilizada são esperados quatro picos de relaxação: dois relativos à relaxação das fases matriz e dispersa, um relacionado à relaxação da forma das gotas da fase dispersa, λ_F , e um quarto pico associado à relaxação do compatibilizante, λ_β . Entretanto, a detecção deste quarto pico de relaxação é de difícil obtenção experimental, sendo objeto de pesquisa recente (**YEE ET AL [2006]**; **JACOBS ET AL. [1999]**, **GRAEBLING ET AL. [1993]**).

FIGURA 4.24. Espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.

A TABELA 4.8. apresenta um resumo dos tempos de relaxação observados para todas as composições analisadas pelos programas da Rheometric e de HONERKAMP E WEESE [1993].

TABELA 4.8. Tempos de relaxação observados nos espectros ponderados da mistura compatibilizada para diferentes concentrações.

PP/PP-g-MAH/PA-6							
35/35/30	40/40/20	45/45/10	70/20/10	50/40/10	55/35/10	60/30/10	65/25/10
Rheometric							
				0,02	0,08	0,02	0,02
0,2	0,2	0,33	0,23	0,44	0,49	0,44	0,29
3,15	4,46	4,46	2,37	3,86	3,31	3,85	4,15
Honerkamp e Weese [1993]							
				0,02			
0,29	0,29	0,2	0,19	0,34	0,15	0,12	0,12
						1,56	1,56
8,39	6,8	4,46	2,93	3,45	3,62	5,51	6,8
Honerkamp e Weese [1993]							
Polipropileno				Poliamida			
0,1				8,39			
0,829							

Pode ser visto que, para os espectros determinados através do programa da Rheometric existiram três zonas de tempos: de 0,02s a 0,08s aparece o primeiro pico para 50% das composições estudadas; de 0,2s a 0,49s aparece o segundo pico; e de 2,37s a 4,46s aparece o terceiro pico. Já os resultados obtidos através do programa de **HONERKAMP E WEESE [1993]** não ofereceram um padrão de tempo muito estável, com exceção do segundo pico que apareceu para todas as composições entre 0,12s e 0,34s, bem próximo do resultado obtido através do programa da Rheometric. Considerando que o tempo de relaxação da fase matriz, mistura de PP/PP-g-MAH, foi encontrado para 0,12s é bem provável que o segundo pico encontrado nas misturas compatibilizadas esteja relacionado à relaxação da fase matriz. Também pode ser observado que para a composição 35/35/30,

que possui a maior quantidade de fase dispersa, o terceiro pico obtido pelo programa de HONERKAMP E WEESE [1993] coincide rigorosamente com o tempo de relaxação da fase dispersa. É possível que o terceiro pico encontrado para as diferentes composições esteja relacionado com a relaxação da fase dispersa e que a leitura do tempo esteja sendo afetada pela presença do compatibilizante. Existem muito poucos trabalhos na literatura especializada onde se registrem valores do tempo de relaxação do compatibilizante para a mistura compatibilizada PP/PP-g-MAH/PA-6. A estimativa deste tempo de relaxação pode ser realizada a partir dos estudos de JACOBS ET AL. [1999], Em seus trabalhos os autores reportaram que os tempos de relaxação da forma das gotas da fase dispersa, λ_F , e do compatibilizante, λ_β , são dados, respectivamente por as EQUAÇÕES (3.33) e (3.34):

$$\lambda_F = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 - \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (3.33)$$

$$\lambda_\beta = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 + \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (3.34)$$

onde: λ_F é o tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa; λ_β é o tempo de relaxação do compatibilizante; e λ_{11} , λ_{12} são tempos de relaxação auxiliares, dados por as EQUAÇÕES (3.25) e (3.26):

$$\lambda_{11} = \frac{R_v \eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]}{10(K + 1) + \frac{\beta_{20}}{\alpha}(13K + 12) - 2\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{20}}{2\alpha}(13K + 8)\right)} \quad (3.25)$$

$$\lambda_{12} = \frac{R_v \eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K + 1) + \frac{\beta_{20}}{\alpha}(13K + 2) - 2\phi\left((5K + 2) + \frac{\beta_{20}}{2\alpha}(13K + 8)\right)}{(1 - \phi)} \quad (3.26)$$

$$\eta = \eta_m \frac{[2K + 3 + 3\phi(K - 1)]}{[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]} \quad (3.24)$$

onde: R_v é o raio volumétrico médio; K é razão de viscosidades; η_m é a viscosidade da matriz; η é a viscosidade da mistura; β_{20} é módulo interfacial; λ_{11} , λ_{12} são os tempos de relaxação auxiliares; ϕ é fração volumétrica da fase dispersa; $e\alpha$ é a tensão interfacial entre os polímeros.

Recentemente, **SHI ET AL. [2002]** reportaram valores de tensão interfacial entre 1,5 e 2mN/m para a mistura compatibilizada PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 45/45/10. A **TABELA 4.11** apresenta os valores do módulo interfacial, β_{20} , e do tempo de relaxação do compatibilizante; λ_β , estimado através das **EQUAÇÕES (3.24) – (3.34)** para as composições 45/45/10 e 35/35/30.

TABELA 4.9. Valores estimados do tempo de relaxação do compatibilizante para as composições 45/45/10 e 35/35/30.

PP/PP-g-MAH/PA	$R_v(m)$	α (N/m)	λ_F (s)	β_{20} (N/m)	λ_β (s)	ϕ	η_m (Pa.s)	K
45/45/10	0,25E-5	0,0015	0,39	0,00007	8,8	0,087	1400	0,357
			0,33	0,0007	1,04			
35/35/30	0,38E-5	0,002	0,53	0,0002	5,34	0,274		
			0,2	0,004	0,64			

Para esta estimativa os valores de raio volumétrico médio, R_v , e fração volumétrica, ϕ , foram calculados através da análise de imagens obtidas em MEV. Os valores de tensão interfacial, α , foram estimados a partir dos resultados obtidos por **SHI ET AL. [2002]**. Pode ser visto que para o tempo de relaxação da forma da fase dispersa, λ_F , foram utilizados dois valores. O primeiro corresponde ao máximo valor de λ_F que proporciona uma solução positiva para o módulo interfacial. O segundo valor corresponde, em cada caso, ao segundo tempo de relaxação encontrado nos espectros ponderados das misturas. Pode ser observado que uma variação de λ_F na ordem de grandeza de 0,06s para a mistura 45/45/10 ou de 0,33s para a mistura 45/45/10, respectivamente, provoca uma alteração muito grande nos valores do tempo de relaxação do compatibilizante, λ_β .

Juntando os resultados apresentados na **TABELA 4.8.** e **4.9.** pode ser visto que, para ambas as composições estudadas 45/45/10 e 35/35/30, considerando valores de tensão interfacial de 0,0015 e 0,002N/m, o tempo de relaxação do compatibilizante calculado pertence à faixa de tempo presente nos espectros de relaxação ponderados das misturas. Entretanto, sua definição experimental é dificultada porque os picos nos espectros obtidos não possuem uma intensidade que facilite a leitura dos mesmos.

Para finalizar a análise do tempo de relaxação das misturas compatibilizadas serão comparados espectros de relaxação ponderados

correspondentes a ensaios de COBA com e sem cisalhamento prévio para avaliar a influencia do compatibilizante na coalescência constatada nas misturas não compatibilizadas. Três histórias de cisalhamento serão utilizadas nesta análise: taxa de cisalhamento de $0,5\text{s}^{-1}$ durante 500s e taxa de cisalhamento de $0,1\text{s}^{-1}$ e 1s^{-1} durante 500s. A FIGURA 4.25. mostra esta comparação para a composição 35/35/30.

FIGURA 4.25. Espectros de relaxação ponderados da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30 relativos a ensaios de COBA realizados sem (scp) e com cisalhamento prévio (ccp), respectivamente.

Pode ser visto que todos os espectros obtidos através do programa da Rheometric tiveram aproximadamente o mesmo formato. Esta observação nos permite deduzir que, a diferença do constatado com as misturas não compatibilizadas, as misturas compatibilizadas não apresentaram fenômeno de coalescência durante os ensaios de COBA. Também pode ser observado que, o formato do espectro obtido através do programa de HONERKAMP E

WEESE [1993] para o espectro relativo a ensaio de COBA sem cisalhamento prévio foi diferente ao dos espectros correspondentes a ensaios com cisalhamento, sendo que estes tiveram todos o mesmo formato. Um último ensaio para a confirmação da não existência do fenômeno de coalescência nas misturas compatibilizadas foi feito. Neste ensaio, uma amostra foi submetida a uma tensão de compressão dentro de um estágio a quente, sendo que a tensão foi mantida até o final do ensaio. A tensão aplicada foi equivalente à pressão sofrida pela amostra nos testes de COBA. A **FIGURA 4.26.** mostra uma seqüência típica de imagens da evolução morfológica da mistura 35/35/30 quando submetida a essa tensão à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.26. Evolução morfológica da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 na composição 35/35/30 à temperatura de 240°C.

Pode ser visto que a tensão de compressão aplicada produz a aproximação das gotas da fase dispersa formando um filme entre elas. Entretanto, a drenagem do filme existente entre as partículas é dificultada, inibindo a ruptura do filme devido à presença do compatibilizante na

interface entre as gotas. Fazendo uma analogia com um ensaio de COBA, podemos dizer que a morfologia: tamanho e distribuição de tamanho da fase dispersa, permanecem constante durante todo o ensaio, garantindo o uso dos dados experimentais para sua avaliação através dos modelos de emulsão.

A seguir a tensão interfacial entre PP e PA-6 para misturas compatibilizadas ou não será avaliada.

4.3.5 TENSÃO INTERFACIAL

Em este item será estimada a tensão interfacial da mistura PP/PA-6, compatibilizada ou não, utilizando os modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999], a análise do tempo de relaxação e alguns modelos correspondentes a métodos dinâmicos. Os principais aspectos teóricos destes modelos foram apresentados no item 3.1. VISCOELASTICIDADE LINEAR.

4.3.5.1. MODELOS DE EMULSÃO DE PALIERNE [1990, 1991] E BOUSMINA [1999] PARA AS MISTURAS PP/PA-6 NÃO COMPATIBILIZADAS

Os parâmetros utilizados para a comparação dos dados experimentais do comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PA-6 com os

modelos de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999] são apresentados na TABELA 4.10.

TABELA 4.10. Parâmetros dos modelos de emulsão para a mistura PP/PA-6.

PP/PA	$R_v(m)$	R_v/R_n	ϕ	K
90/10	0,68E-5	1,54	0,093	0,714
80/20	1,26E-5	2,31	0,187	
70/30	1,96E-5	2,80	0,278	

A FIGURA 4.27. mostra a comparação entre o comportamento de viscoelasticidade linear experimental da mistura PP/PA-6 nas composições 90/10 e 70/30 e os previstos pelos modelos de BOUSMINA [1999] e pela forma simplificada de PALIERNE [1990, 1991] à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.27. Viscoelasticidade linear da mistura PP/PA-6 (90/10 e 70/30) e modelos de Palierne e Bousmina a 240°C.

Pode ser observado que, de uma maneira geral, os comportamentos experimentais e teóricos não apresentam uma boa concordância. No caso da mistura 90/10 o melhor ajuste foi obtido para a região do platô. Os valores

de tensão interfacial obtidos para a composição 90/10, $\alpha=10,76\text{mN/m}$ com o modelo de Bousmina e $\alpha=11,48\text{mN/m}$ com o modelo de Palierne, corroboraram os dados publicados na literatura, de 9,2 a 13,04mN/m (ASTHANA ET AL. [1999]; VERDIER ET AL. [2000]; SHI ET AL. [2002]). Para a mistura PP/PA-6, 80/20, o ajuste das curvas experimentais e teóricas teve o mesmo comportamento da composição 90/10, sendo os valores de tensão interfacial de 10,81mN/m com o modelo de Palierne e 11,14mN/m com o modelo de Bousmina, respectivamente. Entretanto, para a composição 70/30 não foi possível estabelecer um ajuste adequado entre as curvas experimentais e as teóricas previstas pelos modelos de Bousmina e Palierne. A mistura PP/PA-6 na composição 70/30, apresentou uma ampla distribuição do tamanho das gotas da fase dispersa, $R_v/R_n=2,8$. De acordo com a literatura, GRAEBLING ET AL. [1993], a simplificação da equação do módulo complexo da blenda apresentada por PALIERNE ET AL. [1990] somente pode ser aplicada quando existe uma distribuição estreita do tamanho das gotas da fase dispersa ($R_v/R_n<2,3$), isto explicaria a discrepância existente entre as curvas teóricas e experimentais do módulo de armazenamento. Este resultado corrobora a análise feita através da avaliação dos espectros de relaxação das misturas não compatibilizadas, onde foram constatados deslocamentos dos picos relativos às fases puras presentes no espectro de relaxação das misturas 80/20 e 70/30, provocados em princípio pela

combinação da existência de uma alta dispersão do tamanho das gotas da fase dispersa e a ocorrência do fenômeno de coalescência acompanhado ao fato de que algumas gotas não atingem a forma esférica após o alívio de tensão durante os ensaios de COBA.

Segundo VINCKIER ET AL. [1999], um cisalhamento a baixa frequência favorece a coalescência da fase dispersa sem alterar significativamente o tamanho médio das gotas, atendendo a este princípio os modelos de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999] foram aplicados a ensaios de COBA com cisalhamento prévio de $0,5s^{-1}$ durante 20s e 100s e cisalhamento de $0,1s^{-1}$ e $1s^{-1}$ durante 500s, cujos espectros de relaxação foram apresentados na FIGURA 4.22.. O melhor ajuste entre a curva experimental e os valores previstos pelos modelos de emulsão de PALIERNE [1990 E 1991] e BOUSMINA [1999], foi obtido quando utilizado um cisalhamento prévio de $0,5s^{-1}$ durante 100s. Para esta análise foi recalculado o valor do raio volumétrico médio da fase dispersa após o cisalhamento prévio. Este cálculo é feito relacionando os raios volumétricos das amostras com os tempos de relaxação, dado pela EQUAÇÃO (4.1):

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\overline{R}_{v2}}{\overline{R}_{v1}} \quad (4.1)$$

onde: t_1 e R_{v1} são, o tempo de relaxação e o raio volumétrico médio da forma da gota da fase dispersa dos ensaios sem cisalhamento prévio; t_2 e

R_{v2} são, o tempo de relaxação e o raio volumétrico médio da forma da gota da fase dispersa dos ensaios com cisalhamento prévio.

A FIGURA 4.28. mostra o melhor ajuste entre a curva experimental e os valores previstos pelos modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999], para a mistura de PP/PA-6 na composição 70/30 à temperatura de 240°C com cisalhamento prévio de $0,5s^{-1}$ durante 100s e um valor recalculado de R_v de 27,16 μm .

FIGURA 4.28. Módulo de armazenamento da mistura PP/PA-6 na composição 70/30 após um cisalhamento prévio de $0,5s^{-1}$ durante 100s. Ajuste teórico previsto pelos modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999].

Pode ser visto que ambos os modelos apresentaram um bom ajuste quando comparado aos resultados obtidos a partir de ensaios de COBA sem cisalhamento prévio. Para ambos os modelos, o ajuste foi obtido para valores de tensão interfacial de 12,7mN/m. Este valor corrobora com os

dados publicados na literatura, de 9,2 a 13,04mN/m (ASTHANA ET AL. [1999]; VERDIER ET AL. [2000]; SHI ET AL. [2002]).

4.3.5.2. MODELOS DE EMULSÃO DE PALIERNE [1990, 1991] E BOUSMINA [1999] PARA AS MISTURAS PP/PA-6 COMPATIBILIZADAS

O comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 foi estudado através de ensaios de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA), e comparado com os previstos pelos modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999]. A compatibilização bem sucedida de misturas poliméricas imiscíveis caracteriza-se pela obtenção de uma morfologia estável e diminuição da tensão interfacial entre os componentes da mistura, alterando, portanto o comportamento reológico destes materiais. O objetivo desta análise é utilizar os modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999] como ferramenta de avaliação da influência da adição de PP-g-MAH na tensão interfacial entre o PP e a PA-6, uma vez que a morfologia desta mistura compatibilizada foi determinada por microscopia eletrônica. Os parâmetros utilizados para a comparação dos dados experimentais do comportamento de

viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 com os modelos de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999] são apresentados na TABELA 4.11.

TABELA 4.11. Parâmetros dos modelos de emulsão para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.

PP/ PP-g-MAH /PA	$R_v(m)$	R_v/R_n	ϕ	K	α (N/m)
45/45/10	0,25E-6	1,27	0,087	0,357	0,0015-0,002(*)
40/40/20	0,34E-6	1,82	0,184		
35/35/30	0,38E-6	1,84	0,274		
85/5/10	0,97E-6	1,76	0,086		
80/10/10	0,876E-6	1,44	0,087		
75/15/10	0,64E-6	1,47	0,081		
70/20/10	0,57E-6	1,30	0,076		
65/25/10	0,43E-6	1,26	0,089		
60/30/10	0,30E-6	1,27	0,09		
55/35/10	0,28E-6	1,29	0,088		
50/40/10	0,27E-6	1,19	0,094		

(*) Tensão interfacial de referencia (SHI ET AL. [2002]).

O comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 foi estudado através da descrição dos comportamentos da matriz considerada como a mistura PP/PP-g-MAH, e da fase dispersa PA-6, e dos parâmetros do modelos de emulsão (raio volumétrico médio (R_v), fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) e tensão interfacial (α), onde este último foi utilizado como parâmetro de ajuste entre o comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 experimental e os previstos pelo modelo simplificado e generalizado de PALIERNE [1990, 1991] e pelo modelo de BOUSMINA [1999]. Os efeitos da adição de PP-g-MAH na mistura PP/PA-6 são contabilizados no levantamento do comportamento de

viscoelasticidade linear da mistura e na quantificação da morfologia da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.

A **FIGURA 4.29.** mostra o comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10), comparado com a previsão do modelo simplificado e generalizado de PALIERNE [1990, 1991], respectivamente, e do modelo de BOUSMINA [1999].

FIGURA 4.29. Viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) e modelos de Palierne (generalizado e simplificado) e de Bousmina a 240°C.

Pode ser observado na **FIGURA 4.29.** que a melhor descrição do comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) foi obtida através do modelo de emulsão generalizado de PALIERNE [1990, 1991]. A comparação entre o comportamento experimental e o previsto pelo modelo resultou em uma tensão interfacial na mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) de $1,5 \pm 0,37 \text{ mN/m}$ a 240°C. Também pode

ser observado na FIGURA 4.29. que a diferença entre o valor da tensão interfacial estimado através do ajuste do modelo de emulsão de BOUSMINA [1999] e do modelo generalizado de PALIERNE [1990, 1991] não foi muito grande, variando de 1,09 a 1,5; respectivamente. Já para o caso do modelo simplificado de Palierne a diferença foi maior, sendo que não foi possível fazer um ajuste adequado do modelo aos dados obtidos experimentalmente para nenhuma das composições da mistura compatibilizada. A TABELA 4.12. apresenta os resultados do ajuste do modulo dinâmico de armazenamento através do modelo de emulsão generalizado de Palierne para diferentes composições da mistura compatibilizadas de PP/PA-6.

TABELA 4.12. Dados de ajuste, através do modelo de emulsão generalizado de Palierne, para o modulo de armazenamento de misturas de PP/PA-6 compatibilizadas (temperatura de 240°C).

PP/ PP-g-MAH /PA	$R_v(m)(e^{-6})$	ϕ	$\beta_o(mN/m)$	$\alpha (mN/m)$
85/5/10	0,970	0,086	0,00071	4,3
80/10/10	0,876	0,087	0,00073	4,1
75/15/10	0,640	0,081	0,00079	4,2
70/20/10	0,570	0,076	0,00082	3,8
65/25/10	0,431	0,089	0,00087	3,5
60/30/10	0,300	0,090	0,00089	2,7
55/35/10	0,280	0,088	0,00093	2,4
35/35/30	0,380	0,274	0,00450	2,5
50/40/10	0,270	0,094	0,00096	1,9
40/40/20	0,340	0,184	0,00220	1,5
45/45/10	0,250	0,087	0,00700	1,5

Pode ser visto que a tensão interfacial variou de 1,5 a 4,3mN/m em função da quantidade de PP-g-MAH, sendo que β_o variou de 0,0007 a 0,0066mN/m. A tensão interfacial entre o PP e a PA-6 varia entre 9mN/m é

14mN/m a esta mesma temperatura. Portanto, houve um decréscimo da tensão interfacial entre o PP e a PA-6 quando o PP-g-MAH foi adicionado à mistura. A seguir é feita uma estimativa do valor da tensão interfacial através da análise do espectro de relaxação ponderado da mistura PP/PA-6, compatibilizada ou não.

4.3.5.3. AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL ATRAVÉS DA ANÁLISE DO ESPECTRO DE RELAXAÇÃO PONDERADO DA MISTURA PP/PA-6

Neste item alguns dos aspectos relativos ao estudo dos espectros de relaxação ponderados das misturas compatibilizadas ou não (item 4.3.4.1. ESPECTRO DE RELAXAÇÃO) serão retomados para análise visando estimar o valor da tensão interfacial.

Como foi reportado na TABELA 4.7, o tempo de relaxação da forma da fase dispersa determinado através da EQUAÇÃO (3.35), equação de GRAEBLING ET AL. [1993], para a mistura PP/PA-6 nas composições 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente, coincidiu com o tempo correspondente ao segundo pico observado nos espectro de relaxação ponderado, obtido experimentalmente, quando utilizada uma tensão interfacial de 14mN/m. Logo pode dizer que a tensão interfacial estimada através da análise do

espectro de relaxação ponderado para as misturas não compatibilizadas foi de 14mN/m. Já para as misturas compatibilizadas não é possível determinar com precisão os valores da tensão interfacial para cada composição, pois, como foi mostrado no item (item **4.3.4.1. ESPECTRO DE RELAXAÇÃO**), os picos de relaxação aparecem com intensidades muito baixas que atrapalham a leitura dos tempos de relaxação da forma da fase dispersa e do compatibilizante. A seguir métodos dinâmicos de avaliação da tensão interfacial serão utilizados para tentar melhorar a precisão na estimativa do valor da tensão interfacial.

4.3.5.4. AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL ATRAVÉS DE MODELOS DINÂMICOS

Devido às dificuldades encontradas na determinação da tensão interfacial através dos métodos reológicos, foi feita a avaliação da tensão interfacial a partir de técnicas dinâmicas de retração de gotas inseridas numa matriz de consideração infinita. Foram utilizados dos métodos: Retração de Fibra inserida (RFI) e Retração de Gota Deformada (RGD). Os principais aspetos teóricos dos modelos baseados nestes métodos foram apresentados no item **3.1.3 MODELOS DINÂMICOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL**.

Para avaliar a tensão interfacial entre poliamida 6 (PA-6) e polipropileno (PP), a PA-6 foi escolhida como polímero inserido satisfazendo duas condições fundamentais: razão de viscosidade, K , menor que um, e temperatura de amolecimento do polímero matriz menor que a do polímero inserido. Como foi mostrado na literatura (PALMER AND DEMARQUETTE 2003) para $K > 1$, fenômenos conhecidos como “end pinching” podem ocorrer e se a temperatura de amolecimento da matriz for maior que a da fibra, bolhas de ar podem surgir entre a matriz e o polímero inserido durante o processo de imersão.

Neste trabalho gotas de PA-6 foram deformadas em fibras com diâmetro variando de 0.05mm a 0.15mm e comprimentos entre 1mm e 2mm de forma tal que a razão de aspecto entre o comprimento inicial e o raio inicial da fibra for menor que um determinado valor crítico ($AR_{crit} = 27$), sendo que este valor depende da razão de viscosidade, K , e pode ser encontrado em TIAHJADI ET AL. [1994].

As fibras obtidas foram tratadas termicamente a 90°C durante 72 horas em vácuo (abaixo de 10mm Hg) para aliviar as tensões residuais provocadas durante a deformação. Filmes de PP foram elaborados por compressão a 180MPa à temperatura de 180°C durante 10min. A espessura foi de $1 \pm 0,25$ mm para minimizar eventuais surgimentos de bolhas e para inibir perturbações do polímero inserido antes de uma completa imersão.

Para a realização dos ensaios os materiais foram carregados entre duas lamínulas de vidro e então, colocados no interior de um estágio a quente (Mettler FP-90). A temperatura foi elevada até 180°C com taxa de aquecimento de 20°C/s. O sistema foi mantido nesta temperatura até obter uma homogeneização total da matriz. Após o polímero matriz ter envolvido uniformemente ao polímero inserido, a temperatura foi elevada a 240°C.

A visualização do processo de retração foi feita através do uso de um microscópio óptico acoplado a uma câmara de CCD, através da qual foram tomadas fotos do processo de retração. A **FIGURA 4.30.** mostra uma seqüência típica de fotos da evolução da forma de uma gota de PA-6 inserida em PP, desde o formato de fibra até atingir a forma esférica. Pode ser visto que a partir do tempo definido como inicial para as medições geométricas correspondentes ao método de RFI, $t_{of} = 0$, a fibra evolui em forma de alteres procurando reduzir a energia livre do sistema e avançando na direção de uma possível quebra da fibra. Entretanto, devido às forças de interação entre as moléculas do material inserido serem maiores que as tensões externas, a fibra retrai atingindo o formato de uma elipsóide, a partir deste instante considerado como ponto inicial para as medições geométricas correspondentes ao método de RGD, $t_{og} = 0$, a gota continua evoluindo até chegar à forma esférica, minimizando a energia livre do sistema e reduzindo as tensões. Em nossos estudos as dimensões da forma

de doze gotas evoluindo desde o formato de fibra até esfera foram medidas em função do tempo e usadas nos cálculos da tensão interfacial.

FIGURA 4.30. Evolução típica da forma de uma gota de PA-6, inserida em PP, desde o formato de fibra até atingir a forma esférica à temperatura de 240°C.

Como foi visto no item 3.1.3 MODELOS DINÂMICOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL, os modelos dinâmicos consideram como nulas as tensões resultantes da deformação das gotas, ou seja, as equações utilizadas em ambos os métodos são o resultado de um sistema de equilíbrio entre as forças viscosas e a tensão interfacial, sem considerar as taxas de cisalhamento. Esta consideração é válida desde que após a deformação da

gota a mesma seja tratada termicamente até o alívio total das tensões resultantes da deformação. A **FIGURA 4.31.** mostra um exemplo da evolução de uma fibra com tensões residuais produzidas durante a deformação da gota.

FIGURA 4.31. Evolução do processo de retração de uma fibra de PA-6 com tensões residuais, inserida em PP à temperatura de 240°C.

As imagens mostradas na **FIGURA 4.31.** foram feitas utilizando uma ferramenta com a qual é possível visualizar as mudanças nos fluídos. Pode ser visto que independentemente do formato externo da fibra não apresentar nenhuma perturbação anormal, no interior desta ocorrem deformações irregulares que não estão concebidas nas equações dos modelos o que invalida a utilização dos mesmos para avaliar a tensão interfacial.

Com exceção do modelo de TIAHJADI ET AL [1994] todos os outros modelos dinâmicos estudados consistem em representar uma função de forma em função do tempo, resultando numa curva com inclinação proporcional à tensão interfacial entre ambos os polímeros. A FIGURA 4.32. mostra curvas típicas dos dados de retração destes modelos.

FIGURA 4.32. Dados representativos da retração de gotas de PA-6 a partir do formato de fibra à temperatura de 240°C, correspondentes a diferentes modelos.

Pode ser visto que em todos os casos existe uma grande dependência da quantidade de pontos experimentais avaliados, prejudicando assim a precisão dos modelos. A tensão interfacial estimada através destes modelos variou de 9,07mN/m a 16,01mN/m, o qual representa uma variação de 7mN/m. Esta diferença é muito alta considerando que os valores de tensão interfacial foram calculados utilizando as mesmas seqüências de imagens. A determinação da tensão interfacial através do modelo de Tjahjadi et al é mais complexa. Primeiro, são selecionadas duas imagens da fibra em retração com tempos t_1 e t_2 , $\Delta t_{\text{exp}} = t_2 - t_1$, e é realizada a medida da metade do comprimento das mesmas, $L_f(t)$. Independentemente, $L(\tau)/R_e$, é representado usando a **EQUAÇÃO (3.46)** e os coeficientes k_n para $K = 0,714$ (vide **TJAHJADI ET AL. [1994]**). Usando a curva de $L(\tau)/R_e$, e os valores experimentais de $L_f(t)/R_e$, para ambas as imagens (**TJAHJADI ET AL. [1994]** recomendam $L(t)/R_e > 1.5$), é possível determinar $\Delta \tau_{\text{theo}}$, correspondente ao intervalo de tempo teórico entre as duas imagens selecionadas. $\Delta \tau_{\text{theo}}$ é então comparado com Δt_{exp} e a tensão interfacial é determinada usando a **EQUAÇÃO (3.47)**. Mas detalhes sobre o método podem ser vistos no trabalho original de **TJAHJADI ET AL. [1994]**.

A **FIGURA 4.33**. mostra as funções de forma: $L_f(t)/R_e$ e $r_f(t)/R_e$, para fibras de PA-6 inseridas em PP à temperatura de 240°C para as razões de aspecto de, $AR = L_{\text{of}}/R_{\text{of}} = 7,4$ e 12,3; respectivamente, onde $L_{\text{if}}(t)$ e $r_{\text{if}}(t)$ são

a metade do comprimento e o raio da fibra para um tempo t , como ilustrado na FIGURA 3.4..

FIGURE 4.33. Dependência do tempo das funções $L_{if}(t)/R_{ec}$ e $r_{if}(t)/R_{ec}$ para fibras de PA-6 inseridas em PP à temperatura de 240°C.

Pode ser visto que num estágio inicial do processo de retração ($t < 80s$) os valores da função de forma $r_f(t)/R_e$, se mantêm constante e independentes da razão de aspecto inicial da fibra. A TABELA 4.13. apresenta os valores de tensão interfacial entre PA-6 e PP a 240oC obtidos usando o modelo de Tjahjadi et al. para dois valores diferentes de razão de aspecto, L_{oif}/R_{oif} , 7,4 e 12,3; respectivamente. O tempo reportado na horizontal corresponde a t_1 : tempo no qual a primeira imagem é selecionada para análise, e o tempo reportado na vertical corresponde a t_2 : tempo da segunda imagem selecionada para análise.

TABELA 4.13. Tensão interfacial calculada usando o modelo de Tjahjadi et al. entre PP/PA-6 à temperatura de 240°C, $K = 0.741$.

Tensão interfacial (mN/m)													
$L_{of}/R_{of} = 12,3$							$L_{of}/R_{of} = 7,4$						
Tempo(s)	200	400	500	600	700	800	Tempo(s)	180	220	260	300	380	500
880	12.6	11.8	11.5	11.5	11.8	12.4	560	11.4	11.6	11.6	11.5	11.9	12.7
860	12.5	11.6	11.3	11.1	11.2	11.2	520	11.1	11.4	11.4	11.3	11.6	11.8
820	12.5	11.6	11.1	10.9	10.8	9.2	500	11.6	11.4	11.4	11.3	11.6	
780	12.6	11.7	11.2	10.9	10.8		480	11.5	11.3	11.3	11.1	11.3	
740	12.7	11.7	11.2	10.8	10.4		460	11.1	11.3	11.3	11.1	11.3	
700	12.9	11.9	11.3	11			440	11.5	11.3	11.3	11.1	11.3	
660	13	12	11.3	10.6			420	11.4	11.3	11.3	11.1	11.5	
620	13.3	12.3	11.7	11.4			400	11.5	11.2	11.2	10.8	10.8	
580	13.4	12.3	11.5				380	11.3	11.3	11.2	10.9		
540	13.6	12.5	11.1				360	11.1	11.3	11.3	10.9		
500	13.9	13					340	11.7	11.3	11.2	10.5		
460	14	12.8					300	12.1	11.6	11.3			
420	14.2	13.1					280	12	11.4	11.4			
380	14.4						260	12.3	11.3				
340	14.8						240	12.4	11.3				
300	15.1						220	12.3					
260	15.5						200	12.4					

L_{of} e R_{of} são a metade do comprimento e raio da fibra a $t = 0$, respectivamente.

Pode ser visto que os valores de tensão interfacial determinados usando duas imagens correspondentes a tempos longes dos mínimos reportados nas curvas mostradas na **FIGURA 4.33**. são maiores que aqueles obtidos quando usadas duas imagens correspondentes a tempos de retração próximos aos valores mínimos da função de forma, $r_f(t)/R_e$. Comportamento similar foi observado com os dados experimentais de todos os ensaios.

A **TABELA 4.14**. apresenta um resumo dos valores da tensão interfacial entre PA-6 e PP determinados pelos diferentes modelos dinâmicos aqui estudados.

TABELA 4.14. Tensão interfacial em mN/m entre PP e PA-6 determinados através dos modelos dinâmicos à temperatura de 240°C.

Carriere et al. ($\pm 0,9$)	Tjahjadi et al. ($\pm 0,4$)	Luciani et al. ($\pm 0,7$)	H. Mo et al. ($\pm 1,01$)	I. Sigillo et al. ($\pm 1,05$)
16,7	12,2	9,07	10,45	14,054

Pode ser visto que a média do valor da tensão interfacial entre os modelos dinâmicos foi de 12,5mN/m. Este valor coincide com o valor determinado pelo modelo de Tjahjadi et al. quando consideradas as imagens correspondentes aos tempos para os quais os valores da função de forma, $r_f(t)/R_e$, estão próximos do mínimo da função.

A **FIGURA 4.34.** mostra as imagens correspondentes a um ensaio onde uma fibra de PA-6 é inserida numa matriz de PP/PP-g-MAH (90/10) à temperatura de 240°C.

FIGURA 4.34. Evolução típica de uma fibra de PA-6, inserida em PP/PP-g-MAH (90/10) à temperatura de 240°C.

Pode ser visto que são geradas bolhas na interfase entre a matriz e a fibra, distorcendo o contorno desta última e impossibilitando a utilização dos modelos dinâmicos para a determinação da tensão interfacial. Entretanto, a geração destas bolhas pode ser um indicativo da síntese do copolímero gerando vapor de água.

4.4. VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR

O estudo do comportamento de viscoelasticidade não linear foi realizado separando os fluxos de cisalhamentos e de extensão. Esta divisão foi feita considerando as dificuldades de abordagem dos dois fluxos. Os fluxos de cisalhamento foram estudados considerando ensaios de relaxação de tensão e de cisalhamento simples. Os fluxos de extensão foram estudados através de uma matriz com duas seções de cisalhamento e uma seção intermediária de contração abrupta, onde coexistem fluxos de extensão e cisalhamento. A seguir são apresentados os resultados relativos aos ensaios de cisalhamento simples.

4.4.1. RELAXAÇÃO DE TENSÃO

Ensaio de relaxação de tensão nas misturas PP/PA-6 (90/10), (99/1) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) e (49,5/49,5/1) foram realizados utilizando-se um reômetro de deformação controlada, modelo ARES da “Rheometrics”, na configuração de cone-placa.

Os ensaios de relaxação de tensão foram realizados com o intuito de avaliar o módulo de relaxação não linear $G(t, \gamma)$ em função do tempo. A resposta reológica das misturas poliméricas na região de viscoelasticidade não linear evidencia uma relação entre o módulo de relaxação e a morfologia das misturas. Portanto, o conhecimento desta relação pode ajudar a entender as modificações morfológicas durante os processos de deformação. Neste trabalho, a deformação, γ , foi variada de 10% a 400%, e a temperatura fixada em 240°C. Cada amostra foi submetida a uma deformação constante, assumindo-se mudanças morfológicas instantâneas. Após a deformação a amostra relaxa e sua resposta reológica em função do tempo é interpretada como o módulo de relaxação não linear. O monitoramento deste módulo ao longo do tempo está limitado a valores compatíveis com a resolução do reômetro. A FIGURA 4.35. mostra uma representação da curva típica do fluxo de deformação, assim como da resposta reológica do material em ensaios de relaxação de tensão.

FIGURA 4.35. Ensaio de relaxação de tensão.

Pode ser visto na **FIGURA 4.35** que os valores da curva do módulo de relaxação ($G(t,\gamma)$) diminuem ao longo do tempo para um valor constante de deformação. Através deste tipo de teste é possível descrever o comportamento de viscoelasticidade não linear das misturas PP/PA e PP/PP-g-MAH/PA-6 em função da deformação e do tempo. Entretanto, o módulo de relaxação $G(t,\gamma)$ também pode ser descrito considerando o princípio de separabilidade entre tempo e deformação (**DEALY [1999]**).

Para descrever separadamente o efeito no módulo de relaxação do tempo e da deformação é necessário estabelecer correspondência entre a resposta linear e não linear das misturas poliméricas. A resposta reológica do material no regime de viscoelasticidade linear oferece uma função dependente apenas do tempo, que corresponde ao módulo de relaxação linear $G(t)$. Já o efeito da deformação é representado por uma função dependente da deformação no regime de viscoelasticidade não linear, chamada função amortecimento $h(\gamma)$. Então, o módulo de relaxação pode ser escrito como:

$$G(t,\gamma) = G(t)h(\gamma) \quad (4.2)$$

onde: $G(t,\gamma)$ =módulo de relaxação; $G(t)$ =módulo de relaxação linear; $h(\gamma)$ =função amortecimento; γ =deformação, t =tempo.

Se a **EQUAÇÃO (4.2.)** é válida, significa que é possível separar os efeitos do tempo e da deformação no comportamento de viscoelasticidade não

linear sob qualquer fluxo de deformação e que a mesma pode ser representado pelo tensor de tensão de cisalhamento σ_{ij} , dada por (DEALY [1999]):

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t')h(I_1, I_2)B_{ij}(t, t')dt' \quad (4.3)$$

onde: σ_{ij} = tensor de tensão de cisalhamento; $m(t-t')$ =função memória, inferida a partir do conhecimento do módulo de relaxação linear $G(t)$; $h(I_1, I_2)$ =função amortecimento; $B_{ij}(I_1, I_2)$ =tensor de Finger, I_1, I_2 =escalares invariantes do tensor de Finger.

A **EQUAÇÃO (4.3)** refere-se ao comportamento no regime de viscoelasticidade não linear de misturas poliméricas. Entretanto, ela não considera os efeitos isolados das fases de uma mistura polimérica sobre a relaxação. Sendo assim é necessário avaliar para cada caso a dualidade: tempo – deformação. Neste trabalho, foi analisada para as fases PP e PA-6 e suas misturas a separabilidade entre o tempo e a deformação. Para isto o primeiro passo foi a realização dos ensaios de relaxação de tensão. As **FIGURAS 4.36. a 4.42.** mostram o comportamento do módulo de relaxação para as fases PP e PA-6, e misturas PP/PA-6 (90/10), (99/1), e PP/ PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10), (49,5/49,5/1), respectivamente. Pode ser observado na **FIGURA 4.36.** que existem irregularidades na resposta das fases PP e PA-6 submetidas às deformações de 30 e 40%. Para o PP observa-se um

comportamento estável para tempos inferiores aos seis segundos, a partir deste tempo aparecem irregularidades na resposta reológica obtidas com reprodutibilidade. Já na resposta reológica da fase PA-6 aparecem irregularidades para uma faixa maior de tempo, o que é esperado devido à instabilidade do material.

Nas FIGURAS 4.36. a 4.42. também pode ser observado que para a fase PP e as misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 submetidas às deformações entre 30 e 100% o módulo de relaxação parece ser independente da deformação. Para deformações maiores do que 100% a magnitude dos valores do módulo de relaxação decresce com o aumento da deformação.

FIGURA 4.36. Módulo de relaxação das fases PP e PA-6 a 240°C para deformações de 30 e 40%.

FIGURA 4.37. Módulo de relaxação das fases PP e PA-6 a 240°C para deformações de 100 e 150%.

FIGURA 4.38. Módulo de relaxação das fases PP e PA-6 a 240°C para deformações de 250 e 340%.

FIGURA 4.39. Módulo de relaxação da mistura PP/PA-6(90/10) a 240°C.

FIGURA 4.40. Módulo de relaxação da mistura PP/PA-6(99/1) a 240°C.

FIGURA 4.41. Módulo de relaxação da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6(45/45/10) a 240°C.

FIGURA 4.42. Módulo de relaxação da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6(49,5/49,5/1) a 240°C.

Depois de obtido o módulo de relaxação para deformações entre 30% e 350% é necessário estabelecer a razão deste com o módulo de relaxação linear de cada material. Para deformações de 30% e 40% foi verificado que o módulo de relaxação é independente da deformação, correspondendo ao módulo de relaxação linear ($G(t)$) nesta faixa de deformações. Entretanto, para deformações maiores do que 100% constato-se dependência da resposta do módulo de relaxação ($G(t,\gamma)$) com a deformação. Considerando a faixa de tempo experimental para o módulo de relaxação, de 0,01s até 40s, o módulo de relaxação linear ($G(t)$) foi calculado em uma faixa de tempo que permitisse determinar a razão entre o módulo de relaxação ($G(t,\gamma)$) e módulo de relaxação linear ($G(t)$) para os materiais puros PP e PA-6, assim como para as misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6.

Para a determinação do módulo de relaxação linear ($G(t)$) foram utilizados os dados experimentais dos módulos de armazenamento ($G'(\omega)$) e de perda ($G''(\omega)$) das fases PP e PA-6, assim como das misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 obtidos em ensaios de cisalhamento oscilatório de baixa amplitude na região de viscoelasticidade linear. O método de regularização utilizou-se para a solução das EQUAÇÕES (4.4) e (4.5) (HONERKAMP E WESSE [1993], HONERKAMP E WESSE [1989], HONERKAMP [1989]):

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin(\omega t) dt \quad (4.4)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos(\omega t) dt \quad (4.5)$$

onde: $G'(\omega)$ =módulo de armazenamento, $G''(\omega)$ =módulo de perda, ω =frequência de oscilação, $G(t)$ =módulo de relaxação linear, t =tempo.

A FIGURA 4.43 mostra as curvas do módulo de relaxação linear, $G(t)$, em função do tempo para as fases PP e PA-6 e misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 a 240°C.

FIGURA 4.43. Módulo de relaxação linear para as fases PP e PA-6 e misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 a 240°C.

As FIGURAS 4.44. a 4.49. mostram as curvas correspondentes à função amortecimento, $h(\gamma)$, para deformações entre 30% e 350%, para as fases PP e PA-6 e as misturas PP/PA-6 (90/10), (99/1), e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) e (49,5/49,5/1), respectivamente. Pode ser visto que com exceção dos resultados obtidos para deformações de 30% e 40% a tendência das curvas resultantes da razão entre o módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) e o módulo de relaxação linear ($G(t)$) ao longo do tempo é atingir um mínimo constante para tempos suficientemente longos, sendo a magnitude desta constante o valor da função amortecimento, $h(\gamma)$, para uma dada deformação.

FIGURA 4.44. Função amortecimento para a fase PP a 240°C.

FIGURA 4.45. Função amortecimento para a fase PA-6 a 240°C.

FIGURA 4.46. Função amortecimento para a mistura PP/PA-6(99/10) a 240°C.

FIGURA 4.47. Função amortecimento para a mistura PP/PA-6(99/1) a 240°C.

FIGURA 4.48. Função amortecimento para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) a 240°C.

FIGURA 4.49. Função amortecimento para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (49,5/49,5/1) a 240°C.

Pode ser visto nas FIGURAS 4.45. a 4.49., que existem irregularidades nas curvas da função amortecimento em função do tempo para deformações entre 30% e 40% para todos os materiais com exceção da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10). Estas irregularidades impedem a determinação de um valor constante para a função amortecimento, sendo inviável a aplicação do princípio de separabilidade. Continuando com a análise dos resultados obtidos para deformações entre 30% e 40% pode ser observado na FIGURA 4.45. que os valores da função amortecimento para a fase PA-6 são maiores do que um, $h(\gamma) > 1$. Considerando que a função amortecimento é definida com máximo valor um (DEALY [1999]), estes resultados devem ser descartados,

confirmando a limitação na aplicação do princípio de separabilidade para a PA-6 nesta faixa de deformações. Esta mesma consideração é feita para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 para a qual a função amortecimento não apresentou irregularidades para deformações entre 30% e 40% mais o mínimo da função amortecimento foi estabilizado para valores maiores do que um. Já para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (49,5/49,5/01) pode ser observado na **FIGURA 4.49.** que os valores da função amortecimento correspondem a valores maiores do que um para todas as deformações praticadas. A análise feita a partir da função amortecimento descarta a aplicação do princípio de separabilidade para as fases PP e PA-6, assim como suas misturas na faixa de deformação de 30% a 40%. Já para deformações superiores a 100% pode ser visto na **FIGURA 4.45.** que a fase PA-6 não apresentou estabilização ao longo do tempo. No caso da mistura PP/PA-6 (99/01) a função amortecimento, $h(\gamma)$, não atinge um valor estável para o regime de tempo obtido experimentalmente, apresentando uma clara oscilação dos valores ao longo do tempo. A mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (49,5/49,5/1) como dito anteriormente mostra valores superiores a um da função amortecimento o que é errado por definição. Entretanto, a função amortecimento, $h(\gamma)$, parece atingir um nível de estabilização para as misturas PP/PA-6 (90/10) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10).

Os resultados das FIGURAS 4.44 a 4.49. parecem indicar que a separabilidade entre tempo e deformação é válida nos casos da fase PP, mistura PP/PA-6 (90/10) e mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10), e não válida para a fase PA-6, mistura PP/PA-6 (99/01) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (49,5/49,5/1).

Os resultados obtidos não apresentaram uma coerência que permita explicar o comportamento da função amortecimento das misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6. A possibilidade da determinação de uma função amortecimento para a mistura PP/PA-6 (90/10) não pode ser atribuída à baixa concentração de fase dispersa, pois a mistura PP/PA-6 (99/01) apresenta menor concentração da fase dispersa e não foi possível determinar um valor constante na função amortecimento. No caso da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) o anidrido maleico atua como compatibilizante, estabilizando a morfologia e contribuindo com a relaxação uniforme entre as diferentes fases. Entretanto, a mistura compatibilizada PP/PP-g-MAH/PA-6 (49,5/49,5/01) apresenta maior concentração de compatibilizante e menor concentração de fase dispersa e os valores da função amortecimento foram maiores do que um. As duas misturas para as quais a determinação da função amortecimento parece possível, PP/PA-6 (90/10) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) possuem a mesma concentração

de fase dispersa, 10%, o que não é suficiente para estabelecer um critério do comportamento da relaxação dos componentes da mistura e da interfase.

As FIGURAS 4.50. a 4.52. mostram a razão entre o módulo de relaxação ($G(t,\gamma)$) e a função amortecimento ($h(\gamma)$) calculada para a fase PP, e misturas PP/PA-6 (90/10) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10), respectivamente, na faixa de deformação de 100% a 350%. Esta relação deve resultar na superposição de curvas a partir de um tempo chamado de tempo de separabilidade (λ_k). A existência deste tempo valida a separabilidade dos efeitos do tempo e deformação (DEALY [1999]).

FIGURA 4.50. Razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ para a fase PP a 240°C.

FIGURA 4.51. Razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ para a mistura PP/PA-6 (90/10) a 240°C.

FIGURA 4.52. Razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) a 240°C.

Pode ser visto nas FIGURAS 4.50. a 4,52. que as curvas da razão entre o módulo de relaxação ($G(t,\gamma)$) e a função amortecimento ($h(\gamma)$) em função do tempo apresentaram a principio superposição a partir de um tempo

específico. Neste trabalho, usou-se como critério de identificação deste tempo o desvio padrão dividido pelo valor médio num dado tempo. A **FIGURA 4.53.** mostra o comportamento da dispersão ao longo do tempo para a fase PP.

FIGURA 4.53. Dispersão do módulo de relaxação para a fase PP a 240°C.

Pode ser visto que existe uma separação do comportamento dos valores da curva de dispersão, tempo de separabilidade (λ_k), para a fase PP aos 4s. A partir deste tempo os valores de dispersão apresentam uma pequena flutuação. A constatação de um tempo de separabilidade para a fase PP permite calcular a função amortecimento através da **EQUAÇÃO (4.6)** (DEALY [1999]):

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + a\gamma^b} \quad (4.6)$$

onde: $h(\gamma)$ =função de amortecimento, γ =deformação, a e b=parâmetros ajustáveis.

As TABELAS 4.15. e 4.16. resumem os resultados da determinação da função amortecimento da fase PP.

TABELA 4.15. Função amortecimento do PP.

deformação (γ)	$h(\gamma)$
0,3	0,396
0,4	0,387
1	0,369
1,5	0,354
2,5	0,293
3,5	0,087

TABELA 4.16. Parâmetros da função de amortecimento para a fase PP.

A	b	χ^2 (chi-quadrado reduzido)
$0,9 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,1$	0,891

A FIGURA 4.54. mostra a função amortecimento para a fase PP a partir dos valores determinados da validação do princípio de separabilidade entre tempo e deformação.

FIGURA 4.54. Ajuste da função amortecimento para a fase PP a 240°C.

As FIGURAS 4.55. e 4.56. mostram o comportamento da dispersão das curvas da razão $G(t,\gamma)/h(\gamma)$ em função tempo para as misturas PP/PA-6 (90/10) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10), respectivamente. Pode ser observado que para ambas as misturas de PP/PA-6 (90/10) e PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) a dispersão da superposição das curvas da razão módulo de relaxação e função amortecimento ao longo do tempo apresentou instabilidades, não sendo possível definir com segurança um tempo de separabilidade.

FIGURA 4.55. Dispersão do módulo de relaxação para a mistura PP/PA-6 (90/10).

FIGURA 4.56. Dispersão do módulo de relaxação para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10).

A instabilidade na dispersão para as misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 pode estar relacionada ao comportamento instável da fase PA-6 constatado durante todo o trabalho, assim como efeitos decorrentes do alto grau de dispersão do tamanho da fase dispersa favorecendo também fenômenos de interação entre as gotas durante a relaxação.

4.4.2. MODELO DE YU E BOUSMINA [2003]

O modelo de YU E BOUSMINA [2003] tem como proposta principal eliminar a existência de parâmetros fenomenológicos tanto para a análise morfológica quanto para a tensão. Entretanto, a verificação da aplicabilidade do mesmo para uma dada mistura depende da comparação dos dados teóricos com os resultados experimentais da evolução morfológica em tempo real. A FIGURA 4.57. mostra a evolução dos semi-eixos L e B de gotas de PA-6 numa matriz de PP para a composição 90/10 quando submetidas a diferentes deformações.

FIGURA 4.57. Evolução da deformação de gotas em cisalhamento simples para baixo número de capilaridade.

Pode ser visto na **FIGURA 4.57.** que os dados teóricos da evolução da forma das gotas não são corroborados pelos dados experimentais. Este fato pode ser explicado através da dispersão morfológica da mistura PP/PA-6. Os dados experimentais do tamanho de gota apresentados na **FIGURA 4.57.** são uma média dos semi-eixos das elipsóides medidas. Entretanto, a morfologia da mistura deformada apresentou um índice de dispersão para as gotas tanto quanto maior que a dispersão inicial da mistura. A **FIGURA 4.58.** mostra a morfologia da mistura PP/PA-6 após deformada em cisalhamento simples com $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$, $t=500\text{s}$.

FIGURA 4.58. Morfologia da deformação de gotas em cisalhamento simples para baixo número de capilaridade.

Pode ser visto que a mistura apresenta ampla dispersão do tamanho das gotas, assim como de sua deformação, após o cisalhamento,

comprometendo a comparação dos resultados experimentais com a previsão teórica. Outro agravante é que para números de capilaridade baixos o fenômeno de coalescência predomina sobre o fenômeno de quebra aumentando, no caso da mistura PP/PA-6, o índice de dispersão. Este mesmo comportamento foi observado para todas as composições de PP/PA-6 estudadas, descartando o uso do modelo de YU E BOUSMINA [2003] para a avaliação da evolução morfológica.

4.4.3. VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR PARA FLUXO DE EXTENSÃO

Como foi visto anteriormente, item 2.7.2. FLUXO DE EXTENSÃO, o comportamento não linear para fluxo de extensão das misturas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 foi estudado através de uma matriz com duas seções de cisalhamento e uma seção intermediária de contração abrupta, onde coexistem fluxos de extensão e cisalhamento. Cada seção de cisalhamento está equipada com dois sensores de pressão a partir dos quais a viscosidade de extensão é avaliada de forma indireta. A FIGURA 4.59. apresenta um mapeamento da evolução da morfologia no interior da matriz de extensão para a mistura PP/PA-6 na composição 70/30. Esta análise morfológica tem

a finalidade de corroborar os tipos de fluxos existentes em cada seção da matriz utilizada para o estudo de fluxos de extensão.

FIGURA 4.59. Evolução morfológica da mistura PP/PA-6 na composição 70/30 através de um canal de contração abrupta.

Pode ser visto que na entrada da primeira seção de cisalhamento a morfologia é basicamente de gotas esféricas de PA-6 em uma matriz continua de PP. Após a passagem pela primeira seção de cisalhamento é visível uma pequena perturbação no equilíbrio esférico das gotas. Passando pelo canal de contração abrupta a morfologia passa do tipo de dispersão de gotas para dispersão de gotas e fibras. Esta mudança na morfologia mostra que existe realmente uma intensificação da deformação do material no canal de contração. Já ao final da passagem pela matriz a morfologia presente é basicamente de fibras de PA-6 em uma matriz de PP. Como pode ser observado existe uma transformação muito severa da morfologia da mistura. Através da análise das componentes de extensão e cisalhamento envolvidas nesta transformação morfológica, será possível delimitar a influência e importância destes fluxos nos processos de transformação das misturas poliméricas. As **TABELAS 4.17.** e **4.18.** apresentam os valores de fluxo volumétrico e pressão, para os quatro pontos da **FIGURA 4.59.**, obtidos experimentalmente para os polímeros PP e PA-6, assim como para as misturas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6.

Utilizando os valores experimentais apresentados nas **TABELAS 4.17.** e **4.18.** é possível calcular as taxas de deformação, de cisalhamento ($\dot{\gamma}_{1,2}$) e de extensão ($\dot{\epsilon}$), para as seções de cisalhamento da matriz de extensão através de:

$$\dot{\gamma}_{1,2} = \frac{6Q}{W \cdot H_{1,2}^2} \quad (4.7)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{V}}{W \cdot dl_2} \left(\frac{1}{H_2} - \frac{1}{H_1} \right) \quad (4.8)$$

onde: Q é o fluxo volumétrico; W é a largura do canal; H_{1,2} é a altura das seções de cisalhamento, respectivamente; e dl₂ é a largura da seção de contração abrupta mostrada na **Figura 4.59.**

TABELA 4.17. Dados experimentais de fluxo volumétrico e pressões para os polímeros PP e PA-6.

Fluxo Volumétrico [m ³ /s]	P ₁ [Pa]	P ₂ [Pa]	P ₃ [Pa]	P ₄ [Pa]
PP				
1,030E-7	2,775E+7	2,687E+7	2,625E+7	2,467E+7
3,258E-7	4,011E+7	3,884E+7	3,803E+7	3,559E+7
7,998E-7	4,398E+7	4,259E+7	4,167E+7	3,905E+7
2,203E-6	5,287E+7	5,120E+7	5,005E+7	4,668E+7
6,652E-6	6,505E+7	6,299E+7	6,135E+7	5,691E+7
1,671E-5	8,380E+7	8,115E+7	7,938E+7	6,821E+7
PA-6				
3,741E-8	6,656E+7	6,446E+7	6,416E+7	6,037E+7
1,183E-7	8,189E+7	7,930E+7	7,889E+7	7,367E+7
3,412E-7	1,031E+8	9,984E+7	9,932E+7	9,304E+7
9,839E-7	1,211E+8	1,173E+8	1,167E+8	1,088E+8
2,904E-6	1,423E+8	1,378E+8	1,370E+8	1,263E+8
6,807E-6	2,010E+8	1,947E+8	1,937E+8	1,809E+8

TABELA 4.18. Dados experimentais de fluxo volumétrico e pressões para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6.

Fluxo Volumétrico [m ³ /s]	P ₁ [Pa]	P ₂ [Pa]	P ₃ [Pa]	P ₄ [Pa]
70/0/30				
4,295E-8	3,658 E+ 7	3,542 E+ 7	3,440 E+ 7	3,241 E+ 7
1,183 E-7	3,743 E+ 7	3,625 E+ 7	3,486 E+ 7	3,258 E+ 7
3,258 E-7	5,049 E+ 7	4,890 E+ 7	4,716 E+ 7	4,429 E+ 7
8,570 E-7	6,212 E+ 7	6,016 E+ 7	5,819 E+ 7	5,450 E+ 7
1,832 E-6	7,132 E+ 7	6,907 E+ 7	6,677 E+ 7	6,290 E+ 7
3,917 E-6	8,775 E+ 7	8,498 E+ 7	8,232 E+ 7	7,733 E+ 7
80/0/20				
4,295 E-8	5,167 E+ 7	5,004 E+ 7	4,824 E+ 7	4,563 E+ 7
1,183 E-7	5,797 E+ 7	5,614 E+ 7	5,398 E+ 7	5,045 E+ 7
3,258 E-7	6,656 E+ 7	6,446 E+ 7	6,180 E+ 7	5,775 E+ 7
8,570 E-7	8,575 E+ 7	8,304 E+ 7	7,995 E+ 7	7,448 E+ 7
1,832 E-6	1,007 E+ 8	9,757 E+ 7	9,400 E+ 7	8,800 E+ 7
3,917 E-6	1,157 E+ 8	1,120 E+ 7	1,077 E+ 8	1,011E E+ 8
90/0/10				
3,741 E-8	2,362 E+ 7	2,287 E+ 7	2,203 E+ 7	2,055 E+ 7
1,183 E-7	3,336 E+ 7	3,231 E+ 7	3,122 E+ 7	2,909 E+ 7
3,412 E-7	3,920 E+ 7	3,796 E+ 7	3,652 E+ 7	3,419 E+ 7
9,839 E-7	5,268 E+ 7	5,102 E+ 7	4,918 E+ 7	4,596 E+ 7
2,904 E-6	6,071 E+ 7	5,879 E+ 7	5,662 E+ 7	5,256 E+ 7
6,807 E-6	7,643 E+ 7	7,401 E+ 7	7,148 E+ 7	6,693 E+ 7
35/35/30				
3,412 E-8	2,010 E+ 7	1,947 E+ 7	1,868 E+ 7	1,710 E+ 7
1,030 E-7	2,775 E+ 7	2,687 E+ 7	2,568 E+ 7	2,334 E+ 7
3,258 E-7	4,298 E+ 7	4,162 E+ 7	3,989 E+ 7	3,627 E+ 7
8,570 E-7	6,212 E+ 7	6,016 E+ 7	5,777 E+ 7	5,289 E+ 7
2,415 E-6	8,003 E+ 7	7,750 E+ 7	7,423 E+ 7	6,750 E+ 7
6,067 E-6	1,031 E+ 8	9,984 E+ 7	9,535 E+ 7	8,606 E+ 7
40/40/20				
3,412 E-8	3,260 E+ 7	3,157 E+ 7	2,983 E+ 7	2,675 E+ 7
1,030 E-7	5,049 E+ 7	4,890 E+ 7	4,633 E+ 7	4,209 E+ 7
3,412 E-7	7,299 E+ 7	7,068 E+ 7	6,707 E+ 7	6,050 E+ 7
8,570 E-7	9,621 E+ 7	9,318 E+ 7	8,830 E+ 7	7,922 E+ 7
2,415 E-6	1,456 E+ 8	1,410 E+ 7	1,340 E+ 8	1,223 E+ 8
6,067 E-6	1,920 E+ 8	1,859 E+ 7	1,763 E+ 8	1,594 E+ 8
945/45/10				
6,966 E-8	4,500 E+ 7	4,358 E+ 7	4,098 E+ 7	3,720 E+ 7
1,671 E-7	6,656 E+ 7	6,446 E+ 7	6,089 E+ 7	5,554 E+ 7
5,164 E-7	8,979 E+ 7	8,696 E+ 7	8,177 E+ 7	7,422 E+ 7
1,422 E-6	1,268 E+ 8	1,228 E+ 8	1,159 E+ 8	1,045 E+ 8
3,828 E-6	1,751 E+ 8	1,696 E+ 8	1,594 E+ 8	1,436 E+ 8
1,030 E-5	2,473 E+ 8	2,395 E+ 8	2,247 E+ 8	2,029 E+ 8

As EQUAÇÕES (4.7) e (4.8) representam a forma que teriam as EQUAÇÕES (3.87) e (3.84), respectivamente, propostas por COGSWELL [1972], quando considerado um canal planar e não circular.

Também é possível determinar a tensão de cisalhamento para ambas as seções de cisalhamento da matriz ($\tau_{1,2}$), dadas por:

$$\tau_{1,2} = \frac{dp_{1,3} \cdot H_{1,2}}{2 dl_{1,3}} \quad (4.9)$$

onde: $dp_{1,3}$ são as perdas de pressão das seções de cisalhamento; $H_{1,2}$ é a altura das seções de cisalhamento, respectivamente; e $dl_{1,3}$ são as larguras das seções de cisalhamento como mostrado na FIGURA 4.59..

A determinação da tensão de deformação de extensão é uma medida indireta dada pela perda de pressão total na seção de contração, sendo que esta última é a soma da perda de pressão devido ao cisalhamento e à extensão, dado por:

$$dp_2 = dp_{2\text{cisalhamento}} + dp_{2\text{extensão}} \quad (4.10)$$

A perda de pressão devido ao fluxo de extensão equivale à tensão de deformação de extensão, σ . Como foi visto no item, 3.2.4. MODELO DE COGSWELL, a tensão e a taxa de cisalhamento podem ser relacionadas através do modelo da Lei de Potência. Considerando essa hipótese a componente de cisalhamento na perda de pressão total no canal de contração é dada por:

$$dp_{2_{\text{cisalhamento}}} = A \cdot \frac{2 \cdot dl_2}{H_1 - H_2} \left(\frac{2Q}{W} \frac{2n+1}{n} \right)^n \left(\frac{1}{2n} \left(\frac{1}{H_2^{2n}} - \frac{1}{H_1^{2n}} \right) + \frac{1}{W \cdot (2n-1)} \left(\frac{1}{H_2^{2n-1}} - \frac{1}{H_1^{2n-1}} \right) \right) \quad (4.11)$$

onde: Q é o fluxo volumétrico; W é a largura do canal; H_{1,2} é a altura das seções de cisalhamento, respectivamente; dl₂ é a largura da seção de contração abruta mostrada na **FIGURA 4.59.**; e A e n são os parâmetros da Lei de Potência.

Finalmente as viscosidades de cisalhamento ($\eta_{\text{cisalhamento}}$) e de extensão ($\eta_{\text{extensão}}$) podem ser determinadas através de:

$$\eta_{\text{cisalhamento}1,2} = \frac{\tau_{1,2}}{\dot{\gamma}_{1,2}} \quad (4.12)$$

$$\eta_{\text{extensão}} = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad (4.13)$$

onde: $\tau_{1,2}$ e σ são as tensões de cisalhamento e de extensão, respectivamente; e $\dot{\gamma}_{1,2}$ e $\dot{\epsilon}$ são as taxas de cisalhamento e de extensão, respectivamente.

A **FIGURA 4.60.** mostra a perda de pressão na seção de contração para a mistura PP/PA-6. Pode ser visto que a perda de pressão aumenta com o aumento do fluxo volumétrico. Este resultado corrobora-se com os obtidos por GUPTA [2000], SARKAR E GUPTA [2000]. Pode ser visto também que a componente da perda de pressão referente ao fluxo de extensão é superior à componente que relativa ao cisalhamento. Entretanto, pode ser observado

que a perda de pressão para as composições 90/10, 80/20 e 70/30 não apresentou um comportamento escalonado, sendo que a composição 70/30 apresentou valores de perda de pressão intermediários. Este comportamento pode estar associado à ocorrência de fenômenos de quebra e coalescência de gotas, os quais são mais expressivos, para composições com maior porcentagem de fase dispersa.

FIGURA 4.60. Perda de pressão para a mistura PP/PA-6.

A FIGURA 4.61. mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de deformação para as misturas PP/PA-6 nas composições 90/10, 80/20 e 70/30, assim como para as misturas PP/PP-g-MAH/PA-6 nas composições 45/45/10, 40/40/20 e 35/35/30.

FIGURA 4.61. Viscosidade em função da taxa de deformação para as misturas de PP/PA-6 e P/PP-g-MAH/PA-6.

Pode ser visto que, para todos os casos, as viscosidades de cisalhamentos, obtidas a partir dos dados experimentais das seções de cisalhamento 1 e 2 da matriz de extensão, corroboram-se. Este resultado é muito importante pois ele permite assumir como consideração inicial que as medidas de pressão adquiridas experimentalmente e que serão usadas na determinação da viscosidade de extensão estão corretas ou como mínimo são coerentes. Pode ser observado também na **FIGURA 4.61.**, que os valores de viscosidade de cisalhamento corroboram-se com a resposta reológica para a viscosidade de cisalhamento zero, quando considerados os pontos correspondentes às maiores taxas de deformação nos ensaios de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes. Finalmente pode ser observado, que a viscosidade de extensão determinada para cada mistura decresce linearmente com o aumento da taxa de deformação, com mesma inclinação que a viscosidade de cisalhamento, mais com maior magnitude.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Neste projeto de pesquisa foi realizado um estudo da resposta reológica da mistura de PP/PA-6 e PP/PP-g_MAH/PA-6 nos regimes de viscoelasticidade linear e não linear. As principais conclusões resultantes desta pesquisa são descritas a seguir.

5.1. PROCESSAMENTO

Parâmetros de processamento otimizados:

Tempo médio de residência, 180s;

Temperatura na primeira zona de aquecimento, 240°C;

Temperatura das outras zonas de aquecimento, 250°C;

Velocidade de alimentação, 30rpm;

Velocidade de rotação das rocas de extrusão, 100rpm.

5.2. MORFOLOGIA

Foi feita a quantificação morfológica das misturas, assim como um estudo da evolução morfológica durante o processamento e testes experimentais, obtendo um mapeamento morfológico de cada etapa do projeto. A seguir as principais conclusões da análise morfológica são apresentadas:

5.2.1. MORFOLOGIA APÓS EXTRUSÃO

Misturas não compatibilizadas: morfologia mista de gotas e fibras de PA-6 dentro de uma matriz de PP; existência de fenômenos de quebra e coalescência. Coalescência mais perceptível na mistura com maior concentração de PA-6. Quebra mais acentuada para mistura de menor concentração de PA-6.

Misturas compatibilizadas: morfologia de dispersão de gotas deformadas de PA-6 numa matriz mista de PP/PP-g-MAH. Não foram observados fenômenos de quebra ou coalescência.

5.2.2. MORFOLOGIA APÓS PRENSAGEM

Todas as misturas, compatibilizadas ou não, apresentaram morfologia de dispersão de gotas de PA-6 imersas em uma matriz continua de PP/PP-g-MAH ou PP, respectivamente.

O tamanho das gotas aumentou com o aumento da concentração da fase dispersa aumentando também o grau dispersão.

O tamanho das gotas foi menor para as misturas compatibilizadas.

A distribuição do tamanho das gotas da fase dispersa foi mais estreita para as misturas compatibilizadas.

A mistura 70/30 apresentou o maior grau de dispersão do tamanho das gotas, 2,3. Esta dispersão não é desejada.

5.2.3. MORFOLOGIA NO ESTUDO DA VISCOELASTICIDADE LINEAR

A morfologia da mistura 70/30 após ensaios de Cisalhamento Simples de Baixas Amplitudes, COBA, apresentou gotas em processo de coalescência. Conclui-se que o fenômeno de coalescência está presente durante o ensaio de COBA para misturas com alta concentração de fase dispersa.

Após o ensaio de COBA também foram observadas gotas deformadas nas composições 80/20 e 70/30. Conclui-se que estas gotas deformadas não atingiram o equilíbrio até o final do ensaio.

A existência de coalescência, assim como a não relaxação das tensões decorrentes da deformação durante os ensaios de COBA comprometem a utilização dos modelos de emulsão para o estudo da viscoelasticidade linear de misturas poliméricas. Não foram encontrados registros na literatura sobre a existência destes fenômenos.

5.2.4. MORFOLOGIA NO ESTUDO DA VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR

As histórias de deformação aplicadas em ensaios de cisalhamento simples: $\dot{\gamma}=0,1\text{s}^{-1}$, $t=500\text{s}$; $\dot{\gamma}=0,5\text{s}^{-1}$, $t=100\text{s}$; e $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$, $t=500\text{s}$; provocaram mudanças morfológicas nas misturas não compatibilizadas. A fase dispersa foi deformada, induzindo fenômenos de coalescência.

A deformação da fase dispersa das misturas não compatibilizadas aumentou com o aumento da concentração da fase dispersa. A dispersão no tamanho da fase dispersa aumentou para a composição 90/10. Entretanto, diminuiu para as composições 80/20 e 70/30.

Não existe mudança significativa na morfologia antes e após o cisalhamento simples para as misturas compatibilizadas. A fase dispersa sofreu uma pequena perturbação no equilíbrio esférico. Morfologia estabilizada pelo agente de compatibilização.

5.2.5. MORFOLOGIA NO ESTUDO DO FLUXO DE EXTENSÃO

Foi constatada a transformação da fase dispersa do formato de gotas esféricas, antes da seção de contração a bruta da matriz de extensão, para dispersão de gotas alongadas e/ou fibras, após a passagem pela seção de contração. Conclui-se que existe uma intensificação da deformação do material no canal de contração da matriz de extensão

5.3. VISCOELASTICIDADE LINEAR

A avaliação da tensão interfacial para as misturas de PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6, através dos modelos de emulsão generalizado e simplificado de **Palierne [1990, 1991]**, assim como do modelo de emulsão de **Bousmina [1999]** foi realizada. A tensão interfacial, assim como o tempo de

relaxação da forma da fase dispersa foram avaliados a partir da análise do espectro de relaxação ponderado das misturas, sendo que foi feita uma correlação entre os resultados obtidos e o fenômeno de coalescência durante a realização de ensaios de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes (COBA). A tensão interfacial também foi determinada através de métodos dinâmicos de retração de fibra e gota. Entretanto, este método se mostrou inapropriado para a avaliação da tensão interfacial quando na presença de PP-g-MAH. A seguir as principais conclusões do estudo da resposta reológica no regime de viscoelasticidade linear são apresentadas:

5.3.1. CISALHAMENTO SIMPLES DE BAIXAS AMPLITUDES

A viscosidade de cisalhamento zero dos polímeros puros após a extrusão foi de: PA-6, 500Pa.s; PP, 700Pa.s; e PP/PP-g-MAH(50/50), 1400 Pa.s.

As curvas do módulo de armazenamento das misturas não compatibilizadas apresentaram, a baixas frequências, um platô secundário que aumentou com o acréscimo da concentração da fase dispersa e com a diminuição da razão de viscosidade entre as fases puras.

5.3.2. TEMPO DE RELAXAÇÃO

As misturas não compatibilizadas apresentaram, como esperado, três picos na curva do espectro de relaxação. Entretanto, em nenhum caso o valor de tempo de relaxação dos picos registrados coincidiu com os dos polímeros puros, verificando-se o deslocamento destes picos. Após as análises pertinentes conclui-se que estes deslocamentos são decorrentes das dificuldades dos softwares de captar o tempo de relaxação real das fases puras na presença de uma alta dispersão do tamanho das gotas da fase dispersa na mistura polimérica, assim como da existência de fenômenos de coalescência e de gotas que não retornam ao seu estado inicial após o alívio de tensão nos ensaios de COBA. Estas mesmas causas são responsáveis pelas mudanças nos tempos de relaxações das curvas do espectro de relaxação correspondentes a ensaios de COBA com cisalhamento prévio quando comparados aos obtidos para ensaios de COBA sem cisalhamento prévio.

As curvas dos espectros de relaxação das misturas compatibilizadas não ofereceram um padrão de tempo estável, exceto para a fase matriz. Em

nenhum caso foi possível detectar por simples observação a existência de quatro picos de relaxação, sendo que a princípio pode existir solapamento.

5.3.3. TENSÃO INTERFACIAL

A tensão interfacial da mistura PP/PA-6, compatibilizada ou não, foi avaliada através dos modelos de emulsão de PALIERNE [1990, 1991] e BOUSMINA [1999], a análise do tempo de relaxação e alguns modelos correspondentes a métodos dinâmicos.

5.3.3.1. MODELOS DE EMULSÃO DE PALIERNE [1990, 1991] E BOUSMINA [1999]

A resposta reológica no regime de viscoelasticidade linear obtida experimentalmente para a mistura PP/PA-6 foi comparada com os dados previstos pelos modelos de BOUSMINA [1999] e pela forma simplificada de PALIERNE [1990, 1991]. De maneira geral, os comportamentos experimentais e teóricos não apresentam uma boa concordância.

A média dos valores de tensão interfacial obtida para as composições 90/10 e 80/20, $\alpha=10,8\text{mN/m}$ com o modelo de Bousmina e $\alpha=11,31\text{mN/m}$

com o modelo de Palierne, corroboraram os dados publicados na literatura, de 9,2 a 13,04mN/m (ASTHANA ET AL. [1999]; VERDIER ET AL. [2000]; SHI ET AL. [2002]).

Para a composição 70/30 o ajuste entre a curva experimental e os valores previstos pelos modelos de emulsão de PALIERNE [1990 E 1991] e BOUSMINA [1999] somente foi possível quando utilizado um cisalhamento prévio de $0,5s^{-1}$ durante 100s e um valor recalculado de R_v de 27,16 μ m. Ambos os modelos apresentaram nestas condições um bom ajuste para um valor de tensão interfacial de 12,7mN/m. Este valor corrobora com os dados publicados na literatura, de 9,2 a 13,04mN/m (ASTHANA ET AL. [1999]; VERDIER ET AL. [2000]; SHI ET AL. [2002]).

A melhor descrição do comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 foi obtida através do modelo de emulsão generalizado de PALIERNE [1990, 1991]. Além disso, a comparação entre o comportamento experimental e o previsto pelo modelo resultou em uma tensão interfacial na mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 (45/45/10) de $1,5 \pm 0,37$ mN/m a 240°C. Esta tensão variou de 1,5 a 4,3mN/m em função da quantidade de PP-g-MAH, sendo que β_0 variou de 0,0007 a 0,0066mN/m. A tensão interfacial entre o PP e a PA-6 varia entre 9mN/m e 14mN/m a esta mesma temperatura. Portanto, houve um decréscimo da tensão interfacial entre o PP e a PA-6 quando o PP-g-MAH foi adicionado à mistura. A

diferença entre o valor da tensão interfacial estimado através do ajuste do modelo de emulsão de BOUSMINA [1999] e do modelo generalizado de PALIERNE [1990, 1991] não foi muito grande, variando de 1,09 a 1,5; respectivamente. Já para o caso do modelo simplificado de Palierne a diferença foi maior, sendo que não foi possível fazer um ajuste adequado do modelo aos dados obtidos experimentalmente para nenhuma das composições da mistura compatibilizada.

5.3.3.2. ESPECTRO DE RELAXAÇÃO PONDERADO

Após as análises pertinentes conclui-se que o valor da tensão interfacial estimado através da análise do espectro de relaxação ponderado para as misturas não compatibilizadas foi de 14mN/m. Já para as misturas compatibilizadas não foi possível determinar com precisão os valores da tensão interfacial para cada composição.

5.3.3.3. MODELOS DINÂMICOS

A tensão interfacial determinada através dos modelos de retração de gota deformada à temperatura de 240°C foi de 16,7mN/m, modelo de

CARRIERE ET AL. [1989] [2000]; 9,07mN/m, modelo de LUCIANI ET AL. [1997]; 10,45mN/m, modelo de H. MO ET AL. [2000]; e 14,05mN/m, modelo de I. SIGILLO ET AL. [1997]. A média do valor da tensão interfacial entre os modelos dinâmicos foi de 12,5mN/m. Este valor coincide com o valor determinado pelo modelo de TIAHJADI ET AL. [1994] quando consideradas as imagens correspondentes aos tempos para os quais os valores da função de forma, $r_f(t)/R_e$, estão próximos do mínimo da função.

Para as misturas compatibilizadas a geração de bolhas na interfase entre a matriz e a gota deformada, devido à síntese do copolímero, provocou a distorção do contorno da gota impossibilitando a utilização dos modelos dinâmicos para a determinação da tensão interfacial.

5.4. ESTUDO DA VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR

O estudo do comportamento de viscoelasticidade não linear foi realizado separando os fluxos de cisalhamentos e de extensão. Esta divisão foi feita considerando as dificuldades de abordagem dos dois fluxos. Os fluxos de cisalhamento foram estudados considerando ensaios de cisalhamento simples e de relaxação de tensão. Os fluxos de extensão foram estudados através de uma matriz com duas seções de cisalhamento e uma

seção intermediária de contração abrupta, onde coexistem fluxos de extensão e cisalhamento. A seguir são apresentadas as conclusões relativas aos ensaios de cisalhamento simples

5.4.1. FLUXO DE CISALHAMENTO

A função amortecimento parece válida para o PP, mas não para o PA-6, corroborando a gama de informações publicadas na literatura sobre o assunto (DEALY [1999]). Nesta pesquisa, baseado nos comportamentos da função amortecimento ($h(\gamma)$) das fases PP e PA-6 e misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 pode-se afirmar que não foi possível descrever o comportamento de viscoelasticidade não linear, em experimentos de relaxação de tensão, através da obtenção de uma função de amortecimento que obedecesse a separabilidade entre tempo e deformação para as misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6 e fase PA-6, apenas para a fase PP foi possível. A fase PA-6 mostrou não obedecer a separabilidade entre tempo e deformação, conseqüentemente, a violabilidade deste princípio pode ter sido transmitida para as misturas PP/PA-6 e PP/PP-g-MAH/PA-6. Esta conclusão não exclui a possibilidade de que os processos de relaxação da

interface e do PP-g-MAH quando presente, também possam resultar em não validade da separabilidade entre tempo e deformação.

Finalmente não foi possível encontrar correspondência entre os dados experimentais e os resultados teóricos do modelo de YU E BOUSMINA [2003], devido principalmente ao alto índice de dispersão da fase dispersa na mistura PP/PA-6, ou seja, conclui-se que o modelo pode não ser eficiente para misturas com alto índice de dispersão.

5.4.2. FLUXO DE EXTENSÃO

Como visto anteriormente o fluxo de extensão foi estudado através de uma matriz de contração entre duas regiões de cisalhamento.

Após a avaliação da resposta das misturas conclui-se que a queda de pressão aumenta com o aumento do fluxo volumétrico. A componente da queda de pressão referente ao fluxo de extensão é superior à componente relativa ao cisalhamento. Para todas as misturas de PP/PA-6 compatibilizadas ou não, as viscosidades de cisalhamentos, obtidas a partir dos dados experimentais das seções de cisalhamento 1 e 2 da matriz de extensão, corroboram-se. Este resultado é muito importante, pois ele permite assumir como consideração inicial que as medidas de pressão

adquiridas experimentalmente e que serão usadas na determinação da viscosidade de extensão estão corretas ou no mínimo são coerentes. Os valores de viscosidade de cisalhamento corroboram-se com a resposta reológica para a viscosidade de cisalhamento zero, quando considerados os pontos correspondentes às maiores taxas de deformação nos ensaios de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes. Finalmente, conclui-se que a viscosidade de extensão determinada para cada mistura decresce linearmente com o aumento da taxa de deformação, com mesma inclinação que a viscosidade de cisalhamento, mais com maior magnitude.

CAPÍTULO 6. CONTRIBUIÇÕES AO CONHECIMENTO

Neste Capítulo, são apresentadas as principais contribuições ao conhecimento realizadas durante o período correspondente ao doutorado, 2001 a 2006, assim como também as contribuições futuras resultantes do trabalho de pesquisa realizado.

6.1. CONTRIBUIÇÕES REALIZADAS DE 2001 A 2006

DEMARQUETTE, N. R.; YEE, M. e PALMER, G. M. Linear viscoelastic behavior of compatibilized blend. In: 3rd Annual European Rheology Conference, AERC 2006, April 27-29, Greece. Proceedings of the 3rd AERC, 2006. p. 15.

PALMER, G. ; DEMARQUETTE, N. R. . Evaluation of imbedded fiber retraction models for determining interfacial tension between molten polymers. Polymer, v. 46, p. 8169-8177, 2005.

- PALMER, G. M.; DEMARQUETTE, N. R. . Estudio de la morfología y la viscoelasticidad lineal de la mezcla PP/PA6. In: SLAP, 2004, Madrid. Proceedings of the SLAP, 2004.
- PALMER, G. M. ; DEMARQUETTE, N. R. . Rheological behavior of compatibilized polypropylene/polyamide 6 blend. In: 40th IUPAC World polymer congress, 2004, Paris. Proceedings of the 40th IUPAC World polymer congress, 2004. p. 176.
- PALMER, G. M. ; COSTA, N. U. ; DEMARQUETTE, N. R. . Estudo da Morfologia e a Viscoelasticidade Linear da blenda PP/PA6. In: VII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte. Anais do VII congresso Brasileiro de Pólímeros, 2003. p. 1035-1036.
- DEMARQUETTE, N. R. ; SOUZA, A. M. ; PALMER, G. ; MACAUBAS, P. H. P. . Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers. Polymer Engineering and Science, v. 43, p. 670-683, 2003.
- PALMER, G. M. ; DEMARQUETTE, N. R. . Comparação entre duas teorias para a determinação da tensão Interfacial pelo Método da Fibra Quebrante. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 72-78, 2003.
- PALMER, G. M. ; DEMARQUETTE, N. R. . New procedure to increase the accuracy of interfacial tension measurements obtained by breaking thread method. Polymer, v. 44, p. 3045-3052, 2003.

- PALMER, G. ; DEMARQUETTE, N. R. . Rheological Behavior and Morphology of Compatibilized Polypropylene/Polyamide Blends. In: Polymer Processing Society Meeting, 2003, Athenas. Proceedings of the Polymer Processing Society Meeting, 2003. p. 195.
- PALMER, G ; DEMARQUETTE, N. R. . Comparison between two different theories for determination of interfacial tension by breaking thread method. In: 60th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Enginners, 2002, São Francisco. ANTEC's Proceedings, 2002. p. CDROM-CDROM.
- PALMER, G. ; DEMARQUETTE, N. R. . Evaluation of Interfacial tension between Molten Polymers by Fibers Instabilities. In: XVIII PPS Meeting, 2002, Guimaraes, Portugal. Proceedings of the XVIII Polymer Processing Society Meeting, 2002. p. 146.
- PALMER, G. ; DEMARQUETTE, N. R. . Comparison between two Different Theories for Determination of Interfacial Tension by Breaking Thread Method. In: VI Congresso Brasileiro de Polímeros- IX International Macromolecular Symposium, 2001, Gramado. Anais do VI CBPOL, 2001. p. 133-136.

6.2. CONTRIBUIÇÕES PREVISTAS

Está previsto submeter três artigos para publicação em revistas internacionais na área de reologia. Os artigos são:

1. **Morphology behavior from shear and extensional flow for PP/PA-6 polymer blend:** Neste artigo será apresentado o resultado da evolução morfológica da mistura PP/PA-6 em fluxos de cisalhamento e de extensão.
2. **Rheological behavior of PP/PA-6 polymer blend. Part I: Shear flow:** Neste artigo será apresentada a resposta reológica da mistura PP/PA-6 quando submetida a fluxos de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes.
3. **Rheological behavior of PP/PA-6 polymer blend. Part II: Extensional flow:** Neste artigo será apresentada a resposta reológica da mistura PP/PA-6 quando submetida a fluxos de extensão.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRIVOS, A. E LO, T. S. Deformation and breakup of a slender drop in an experimental flow. **J. Fluid Mech.**, 86, p.641-72, 1978.
- ARCHER, L.A. Separability criteria for entangled polymer liquids. **Journal of Rheology**, 43, n.6, p.1555-71, 1999.
- ASTHANA, H. E JAYARAMAN, K. **Anual Technical Conference of SPE (ANTEC 1997)**, serie 764, p.1101-05, 1997.
- ASTHANA, H. E JAYARAMAN, K. Rheology of Reactively Compatibilized Polymer Blends with Varying Extent of Interfacial Reaction. **Macromolecules**, 32(10), p.3412-19, 1999.
- BARTHE`S-BIESEL, D E ACRIVOS, A. Deformation and burst of a liquid droplet freely suspended in a linear shear field. **J. Fluid Mech.**, 61, p.1-21, 1973.
- BATCHELOR, G. K., The stress system in a suspension of force-free particles. **J. Fluid Mech.** 41, p.545-570, 1970.
- BAUMGAERTEL, M. E WINTER, H. H. Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. **Rheologica Acta**, 28, p.511-19, 1989.

- BAUMGAERTEL, M. E WINTER, H. H. Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 44, p.15-36, 1992.
- BEAUPRE, P. E GUPTA, M. A comparison of the axisymmetric and planar elongational viscosities of a polymer. **Annual Technical Conference of SPE (ANTEC 2002)**, 2002.
- BENTLEY, B. J. E LEAL, L. G. An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady,two-dimensional linear flows. **J. Fluid Mech.** 167, p.241-283, 1986.
- BINDING, D. M., An approximate analysis for contraction and converging flows. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 27, p.173-189, 1988.
- BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C. E HASSAGER, O. Dynamics of Polymeric Liquids. **New York, John Wiley & Sons**, 1, 1987.
- BOUSMINA, M. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. **Rheologica Acta**, 38, p.73-83, 1999.
- BOUSMINA, M.; AOUINA, M.; CHAUDHRY, B.; GUÉNETTE, R. E BRETAS, R.E.S. Rheology of polymers blends: non-linear model for viscoelastic emulsions undergoing high deformation flows. **Rheologica Acta**, 40, p.538-51, 2001.
- BOUSMINA, M.; BATAILE, P.; SAPIEHA, S.E SCHREIBER, H. P. Comparing the effect of corona treatment and block copolymer addition on

rheological properties of polystyrene/polyethylene blends. **Journal of Rheology**, 39, n.3, p.499–517, 1995.

CARREAU, P. J.; DE KEE, D. C. R. E CHHABRA, R. P. Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications. **Munich, Hanser Publishers**, 1997.

CARRIERE C.J. E COHEN A., Evaluation of the interfacial tension between high-molecular-weight polycarbonate and PMMA resins with the imbedded fiber retraction technique. **J. Rheol**, 35, p. 205–212, 1991.

CARRIERE C.J.; BIRESAW G. E SAMMLER R.L., Temperature dependence of the interfacial tension of PS/PMMA, PS/PE, and PMMA/PE blends. **Rheol Acta** 39, p. 476–482, 2000.

CARRIERE C.J.; COHEN A. E ARENDS C.B., Estimation of interfacial tension using shape evolution of short fibers. **J Rheol.**, 33, p. 681–689, 1989.

CARROT, C. E VERNEY, V. Determination of a discrete relaxation spectrum from dynamic experimental data using the Padé–Laplace method. **European Polymer Journal**, 32, n.1, p.69–77, 1994.

CHOI, S. J. E SCHOWALTER, W. R. Rheological properties of nondilute suspensions of deformable particles. **The Physics of Fluids**, 18, n.4, p. 420–27, 1975.

COGSWELL, F.N. Converging flow of polymer melt in extrusion dies. **Polym. Eng. Sci.**, 12, p.64–73, 1972.

- COHEN A. E. CARRIERE C.J., Analysis of a retraction mechanism for imbedded polymeric fibers. **Rheol Acta**, 28, p. 223-232, 1989.
- COX, R. G., The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow. **J. Fluid Mech.** 37, p.601-623, 1969.
- DE LA CRUZ, M. O. I. Theory 1. Phase Segregation in Copolymer and Homopolymer Multicomponent Mixtures. In: Araki, T.; Tran-Cong. Q.; Shibayama, M.; Dekker, M. **Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials**. New York, p.1-34, 1998.
- DEALY J. M. E. WISSBURN K. F., MELT RHEOLOGY AND ITS ROLE IN PLASTICS PROCESSING. **VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK**, 1990.
- DEALY, J. E. SOONG, S. S. A parallel plate melt rheometer incorporating a shear stress transducer. **Journal of Rheology**, 28, n.4, p. 355-65, 1984.
- DEALY, J. M. E. SAUCIER, P. C. Rheology in Plastics Quality Control. **Munich, Hanser Publishers**, 2000.
- DEALY, J. M. E. WISSBRUN, K. F. Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Application. **Dordrecht, Kluwer Academic Publishers**, 1999.
- DEANIN, R. D. E. MANION, M. A., Part I 1. Compatibilization of Polymer Blends Compatibilization and Miscibility. In: **Shonaike, G. O.; Simon,**

G. P.; Dekker, M. **Polymer Blends and Alloys**. New York, p. 1-22, 1999.

DEEPAK, D. The origins of rheology: a short historical excursion. **Rheology Bulletin**, 71, n.1, p.7-17, 2002.

DEMARQUETTE, N. R. ; KAMAL, M. R. . Interfacial Tension In Polymer Melts; I: An Improved Pendent Drop Apparatus. **Polymer Engineering and Science**, Estados Unidos, 34, n. 24, p. 1823-1833, 1994.

DEMARQUETTE, N. R. ; KAMAL, M. R. . Interfacial Tension In Polymer Melts. In: 11 congresso Brasileiro de engenharia e ciencia dos materiais, 1994, Aguas de Sao Pedro. **Anais do 11 congresso Brasileiro de engenharia e ciencia dos materiais**. Aguas de São Pedro, Brasil, v. 3. p. 1137-1140, 1994.

DEMARQUETTE, N. R. ; SHIMIZU, R. N. . Interfacial Tension between PS and Liquid Crystal Polyesters. In: **International Conference of the Society of Polymer Science, Japan**, 1999, Yokohoma. 7th SPSJ, p. 269, 1999.

DEMARQUETTE, N.R. E DEALY, J.M. Nonlinear viscoelasticity of concentrated polystyrene solutions: sliding plate rheometer studies. **Journal of Rheology**, 36, n.6, p.1007-32, 1992.

DOI, M. E EDWARDS, S.F. **The Theory of Polymer Dynamics**. Oxford, Oxford University Press, 1986.

- DOI, M. E OHTA, T. Dynamics and rheology of complex interfaces I. **J. Chem. Phys.**, 95, n.2, p.1242-48, 1991.
- DORAISWAMY, D. The origins of rheology: s short historical excursion. **Rheology Bulletin**, 71, n.1, p.7-17, 2002.
- EINSTEIN, A. Berichtigung Zu Meiner Arbict: Eine Neue Bestimmung der Molekul Dimensionen., **Ann. Phys.**, 34, p.591-592, 1911.
- EINSTEIN, A. Eine Neue Bestimmung der Molekul Dimensionen., **Ann. Phys.**, 19, p.289-306, 1906.
- ELEMANS, P.H.M.; BOS, H.L.; JANSSEN, J.M.H. E MEIJER, H.E.H. Transient phenomena in dispersive mixing. **Chem. Eng. Sci.**, 48, p.267-76, 1993.
- ELLINGSON P.C.; STRAND D.A.; COHEN A.; SAMMLER R.L. E CARRIERE C.J. Molecular weight dependence of polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfacial tension probed by imbedded-fiber retraction. **Macromolecules**, 27, p.1643-1647, 1994.
- ELMENDORP, J. J. E MAALCKE, R. J. A study on polymer blending microrheology. Part 1. **Polym. Eng. Sci.**, 25, p.1041-1047, 1986.
- ESHELBY, J.D. The determination of elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. **Proc. R. Soc. London**, Ser A 241, p.376-397, 1957.

- FERRY, J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. Madison, John Wiley & Sons Inc, 1980.
- FORTELNÝ, I. E ZIVNÝ, A. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer. **Polymer**, 41, p.6865–73, 2000.
- FORTELNÝ, I. E ZIVNÝ, A. Theory of competition between breakup and coalescence of droplets in flowing polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, 35, n.23, p.1872–77, 1995.
- FRANKEL, N. A. E ACRIOS, A. The constitutive equation for a dilute emulsion. **J. Fluid Mech.** 44, p.65–78, 1970.
- FRIEDRICH, C.; GLEINSER, W.; KORAT, E.; MAIER, D. E WEESE, J. Comparison of sphere-size distributions obtained from rheology and transmission electron microscopy in PMMA/PS blends. **Journal of Rheology**, 39, n.6, p.1411–25, 1995.
- GHODGAONKAR, P. G. E SUNDARARAJ, U. Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: the effect of elasticity. **Polymer Engineering and Science**, 36, n.12, p.1657–65, 1996.
- GIACOMIN, A. J.; SAMURKAS, T. E DEALY, J. M. A novel sliding plate rheometer for molten plastics. **Polymer Engineering and Science**, 29, n.8, p.499–504, 1989.

- GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. **Chem. Eng. Commun.**, 14, p.225-77, 1982.
- GRAEBLING, D. E MULLER, R. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. **Colloids and Surfaces**, 55, p.89-103, 1991.
- GRAEBLING, D.; BENKIRA, A.; GALLOT, Y. E MULLER, R. Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends in the melt-experimental results for PDMS/POE-DO, PS/PMMA and PS/PEMA blends. **European Polymer Journal**, 30, n.3, p. 301-08, 1994.
- GRAEBLING, D.; FROELICH, D. E MULLER, R. Viscoelastic properties of polydimethylsiloxane-polyoxyethylene, **J. Rheol.**, 33, p. 1283-1291, 1989.
- GRAEBLING, D.; MULLER, R. E PALIERNE, J. F. Linear viscoelastic behaviour of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. **Macromolecules**, 26, p.320-29, 1993.
- GRAEBLING, D.; MULLER, R. E PALIERNE, J. F. Linear viscoelasticity of incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties. **Journal de Physique IV**, 3, p.1525-34, 1993.

- GRAMESPACHER H. E MEISSNER J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, 36, n.6, p.1127-41, 1992.
- GRECO, F., Drop deformation for non-Newtonian fluids in slow flows. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** 107, p.111-131, 2002.
- GRMELA, M. E KADI, A. Comments on the Doi-Ohta theory of blends. **J. Non-Newtonian fluid Mech.**, 55, p.191-195, 1994.
- GRMELA, M. E KADI, A. Rheology of inhomogeneous immiscible blends. **J. Non-Newtonian fluid Mech.**, 77, p.191-199, 1998.
- GRMELA, M.; BOUSMINA, M. E PALIERNE, J. F. On the rheology of immiscible blends. **Rheol. Acta**, 40, p.560-569, 2001.
- GUENTHER, G. K. E BAIRD, D. G. An evaluation of the Doi-Ohta theory for an immiscible polymer blend. **Journal of Rheology**, 40, n.1, p.1-20, 1996.
- GUIDO, S. E VILLONE, M. Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow. **J. Rheol.** 42, p.395-415, 1998.
- GUPTA, M. Effect of Elongational Viscosity on Axisymmetric Entrance Flow of Polymers. **Polymer Eng. Sci.**, 40, p.23-35, 2000.
- HADDAD, Y. M. Viscoelasticity of Engineering Materials. **London, Chapman & Hall**, 1995.

- HATZIKIRIAKOS, S. G. Long chain branching and polydispersity effects on the rheological properties of polyethylenes. **Polymer Engineering and Science**, 40, n.11, p.2279-87, 2000.
- HAYASHI, R.; TAKAHASHI, M.; KAJIHARA, T. E YAMANE, H. Application of large double-step shear strain to analyze deformation and shape recovery of a polymer droplet in an immiscible polymer matrix. **Journal of Rheology**, 45, n.3, p.627-39, 2001.
- HAYASHI, R.; TAKAHASHI, M.; YAMANE, H.; JINNAI, H. E WATANABE, H. Dynamic interfacial properties of polymer blends under large step strains: shape recovery of a single droplet. **Polymer**, 42, p.757-64, 2001.
- HIGGINS, J. S. E FERNANDEZ, M. L. Effect of flow on Polymer-Polymer Miscibility. In: Nakatani, A. L.; Dadmun, M. D. Flow-Induced Structure in Polymers, Polymer Blends and Homopolymers. **American Chemical Society Symposium**, series 597, p.106-121, 1995.
- HINCH, E.J. E ACRIVOS, A. Long slender droplet in simple shear flow. **J. Fluid Mech.**, 98, p.305-328, 1980.
- HINCH, E.J. E ACRIVOS, A. Steady long slender droplet in two-dimensional straining motion. **J. Fluid Mech.**, 91, p.401-414, 1979.

- HONERKAMP, J. E WEESE, J. A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra. **Rheologica Acta**, 32, p.65-73, 1993.
- HONERKAMP, J. E WEESE, J. Determination of the relaxation spectrum by a regularization method. **Macromolecules**, 22, p.4372-77, 1989.
- HONERKAMP, J. I'll posed problems in rheology. **Rheologica Acta**, 28, p.363-71, 1989.
- Hopkins, I.; Richards, R. 8. Surface and Organization and Dynamics in Multicomponent Polymer Systems. In: Araki, T.; Tran-Cong. Q.; Shibayama, M.; Dekker, M. Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials. New York, 1998, p.269-316.
- ISLAM, M.T.; SANCHES-REYERS, J. E ARCHER, L.A. Nonlinear rheology of highly entangled polymer liquids: step shear damping function. **Journal of Rheology**, 45, n.1, p.61-82, 2001.
- IZA, M. E BOUSMINA, M.; Nonlinear rheology of immiscible polymer blends: step strain experiments. **Journal of Rheology**, 44, n.6, p.1363-83, 2000.
- IZA, M.; BOUSMINA, M. E JÉRÔME, R. Rheology of compatibilizad immiscible viscoelastic polymer blends. **Rheologica Acta**, 40, p.10-22, 2001.

- JACKSON, N.E. E TUCKER, C.L. A model for large deformation of an ellipsoidal droplet with interfacial tension. **J. Rheol.**, 47(3), p.659–682, 2003.
- JACOBS, U.; FAHRLÄNDER, M.; WINTERHALTER, J. E FRIEDRICH, C. Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. **Journal of Rheology**, 43, n.6, p.1495–1509, 1999.
- JANSSEN, J. M. H. E MEIJER, H. E. H. Droplet breakup mechanics: stepwise equilibrium versus transient dispersion. **Journal of Rheology**, 37, n.4, p.597–608, 1993.
- KAWAGUCHI, M. III. Properties 10. Polymers at Interface. In: Araki, T.; Tran-Cong. Q.; Shibayama, M.; Dekker, M. **Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials**. New York, p.361–392, 1998.
- KENNEDY, M. R.; POZRIKIDIS, C. E SKALAK, R. Motion and deformation of liquid drops and the rheology of dilute emulsions in simple flow. **Comput. Fluids**, 23, p.251–278, 1994.
- KHAKHAR, D.V. E OTTINO, J.M. Deformation and breakup of slender drops in linear flows. **J. Fluid Mech.**, 166, p.265–285, 1986.
- KHAYAT, R. E.; LUCIANI, A. E UTRACKI, L. A. Boundary-element analysis of planar drop deformation in confined flow. Part 1. Newtonian fluids. **Eng. Anal. Boundary Elem.** 19, p.279–289, 1997.

- KITADE, S.; ICHIKAWA, A.; IMURA, N.; TAKAHASHI, Y. E NODA, I. Rheological properties and domain structures of immiscible polymer blends under steady and oscillatory shear flows. **Journal of Rheology**, 41, n.5, p.1039-61, 1997.
- KRAFT, M.; MEISSNER, J. E KASCHTA, J. Linear viscoelastic characterization of polymer melts with long relaxation times. **Macromolecules**, 32, p.751-757, 1999.
- KWON, Y. E CHO, K.S. Time-strain nonseparability in viscoelastic constitutive equations. **Journal of Rheology**, 45, n.6, p.1441-51, 2001.
- LACROIX, C.; ARESSY, M. E CARREAU, P.J. Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: a comparative study of the Palierne and Lee Parrk models. **Rheol. Acta**, 36, p.416-28, 1997.
- LACROIX, C.; BOUSMINA, M.; CARREAU, P.J.; FAVIS, B.D. E MICHEL, A. Properties of PETG/EVA blends: 1. Viscoelastic, morphological and interfacial properties., **Polymer**, 37, p.2939-47, 1996.
- LACROIX, C.; GRMELA, M. E CARREAU, P.J. Morphological evolution of immiscible polymer blends in simple shear and elongational flow. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 86, p.37-59, 1999.
- LACROIX, C.; GRMELA, M. E CARREAU, P.J. Relationship between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and

ethylene copolymers under shear flow. **Journal of Rheology**, 42, n.1, p.41-62, 1998.

LEE, H. M.; PARK, O. Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. **Journal of Rheology**, 38, n.5, p.1405-25, 1994.

LEPERS, J.C. E FAVIS, B.D. Interfacial tension reduction and coalescence suppression in compatibilized polymer blends. **AIChE J.**, 45, p.887-895, 1999.

LERDWIJITJARUD, W.; SIRIVAT, A. E LARSON, R. G. Influence of elasticity on dispersed-phase droplet size in immiscible polymer blends in simple shearing flow. **Polymer Engineering and Science**, 42, n.4, p.798-809, 2002.

LEVITT, L.; MACOSKO, C. W. E PEARSON, S. D. Influence of normal stress difference on polymer drop deformation. **Polymer Engineering and Science**, 36, n.12, p.1647-55, 1996.

LOMELLINI, P.; MATOS, M. E FAVIS, B. D. Interfacial modification of polymer blends - the emulsification curve: 2. Predicting the critical concentration of interfacial modifier from geometrical considerations. **Polymer**, 37, n.25, p.5689-94, 1996.

LUCIANI A.; CHAMPAGNE M.F. E UTRACKI L.A. Interfacial Tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops. **J. Polym. Sci Phys Ed** 35, 1393-1403, 1997.

- LUZINOV, I.; JULTHONGPIPUT, D. E TSUKRUK, V. Stability of microdomain morphology in tethered block copolymer monolayers. **Polymer**, 42, n.5, p.2267-73, 2001.
- LYU, S. P.; BATES, F. S. E MACOSKO, C. W. Coalescence in polymer blends during shearing. **AIChE Journal**, 46, n.2, p.229-38, 2000.
- MACAÚBAS, P.H.P. Determinação da tensão interfacial entre materiais poliméricos através de medidas reológicas. **Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo**, 149p, 1999.
- MACAÚBAS, P.H.P. E DEMARQUETTE N.R. Morphologies and Interfacial Tensions of Immiscible Polypropylene/Polystyrene Blends Modified with Triblock Copolymers. , **Polymer**, 42, p.2543-54, 2001.
- MACOSKO, C. W.; GUÉGAN, P. E KHANDPUR, A. K. Compatibilizers for melt blending: premade block copolymers. **Macromolecules**, 29, p.5590-98, 1996.
- MACOSKO, C.W. **Rheological principles, Measurements and applications, Wiley-VCH, New York**, 1994.
- MAFFETTONE PL E MINALE M. Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow, 78, p.227-241, 1998.
- MAFFETTONE, P.L. E MINALE, M. Equation of change for ellipsoidal droplet in viscous flow. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 78, p.227-241, 1998.

- MANI S.; WEISS, A.; HAHN, F.; WILLIAMS, C. E.; CANTINO, M. E. E KHAIRALLAH, L. H. Microstructure of block copolymers of polystyrene and poly(ethylene-alt-propylene). **Polymer**, 39, n.10, p.2023-33, 1998.
- MAPLE – **Programa de Computador, versão 8.0, Waterloo Maple Inc.** 2002.
- MARKUS A.; BERND R.; GERHARD V. V.; JACQUES E.; DORIS O.; KLAUS E. E ELISABETH I. Rheology / morphology interactions in polypropylene/polyamide-6 nanocomposites. *Rheologica Acta*. **Paper presented at the Annual European Rheology Conference (AERC), April 21-23, 2005, Grenoble, France**, p.1435-1528, 2005.
- MARTIN, P.; CARREAU, P.J. E FAVIS, B.D. Investigating the morphology / rheology interrelationships in immiscible polymer blends. **J. Rheol.**, 44(3), p. 569-583, 2000.
- MELLEMA, J. E WILLEMSE, M. W. M. Effective viscosity of dispersions approached by a statistical continuum method. **Physica A** 122, p.286-312, 1986.
- MENEZES, E.V.; GRAESSLEY, W.W. Nonlinear rheological behavior of polymer systems for several shear-flow histories. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 20, p.1817-33, 1982.
- MIGHRI, F.; AJJI, A. E CARREAU, P. J. Influence of elastic properties on drop deformation in elongations flow, **J. Rheol.** 41, p.1183-1201, 1997.

- MO H.; ZHOU C. E YU W. A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal drops. **J Non-Newtonian Fluid Mech** 91:221-232, 2000.
- MO, H.; ZHOU, C. E YU W. A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal drops. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 91, p.221-232, 2000.
- OLDROYD, J. G. The effect of interfacial tension stabilizing films on the elastic and viscous properties of emulsion. **Proceedings of Royal Society London**, 232-A, p.567, 1955.
- OLDROYD, J. G. The elastic and viscous properties of emulsions. **Proceedings of Royal Society London**, 218-A, p.122, 1953.
- ONUKE, A. Viscosity enhancement by domains in phase-separating fluids near the critical point: Proposal of critical rheology, **Physical Review**, 35, n.12, p.5149-55, 1987.
- OSAKI, K.; OHTA, S.; FUKUDA, M.; KURATA, M. Nonlinear Viscoelasticity of polystyrene solutions. III. Stress development at the start of steady shear flow and an experimental check of some constitutive models. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 14, p.1701-15, 1976.
- PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheologica Acta**, 29, p.204-14, 1990.

- PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension – Erratum. **Rheologica Acta**, 30, p.497, 1991.
- PALMER G. E DEMARQUETTE N. R. New procedure to increase the accuracy of interfacial tension measurement obtained by breaking thread method. **Polymer**, 44, p.3045–3052, 2003.
- PALMER, G. ; DEMARQUETTE, N. R. . Comparison between two Different Theories for Determination of Interfacial Tension by Breaking Thread Method. In: VI Congresso Brasileiro de Polímeros– IX International Macromolecular Symposium, 2001, Gramado. **Anais do VI CBPOL**, p. 133–136, 2001.
- PATLAZHAN, S. A.; LINDT, J. T. Kinetics of structure development in liquid–liquid dispersions under simple shear flow. Theory. **Journal of Rheology**, 40, n.6, p.1093–1113, 1996.
- PAUL, D. R. E NEWMAN, S. Polymer Blends, v. I e II, New York, Academic Press Inc., 1978.
- PETERS, G. W. M.; HANSEN, S. E MEIJER, H. E. H. Constitutive modeling of dispersive mixtures, **J. Rheol.** 45, p.659–689, 2001.
- RALLISON, J. M. E ACRIVOS, A. A numerical study of the deformation and burst of a viscous drop in an extensional flow. **J. Fluid Mech.** 89, p.191–200, 1978.

- RALLISON, J.M. E ACRIVOS, A., A numerical study of the deformation and burst of a viscous drop in an extensional flow. **J. Fluid Mech.**, 89, p.191–200, 1978.
- RALLISON, J.M. Note on the time-dependent deformation of a viscous drop which is almost spherical. **J. Fluid Mech.**, 98, p.625–633, 1980.
- RALLISON, J.M. The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. **Annu. Rev. Fluid Mech.**, 16, p.45–66, 1984.
- RAMASWAMY, S. E LEAL, L. G. The deformation of a Newtonian drop in the uniaxial extensional flow of a viscoelastic liquid. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** 88, p.149–172, 1999.
- RAMASWAMY, S. E LEAL, L. G. The deformation of a viscoelastic drop subjected to steady uniaxial extensional flow of a Newtonian fluid. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** 85, p.127–163, 1999.
- RAMIC, A. J.; HUDSON, S. D.; JAMIESON, A. M. E MANAS-ZLOCZOWER, I. Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends. **Polymer**, 41, p.6263–70, 2000.
- RIEMANN, R. E.; CANTOW, H. J. E FRIEDRICH, C. Interpretation of a new interface-governed relaxation process in compatibilized polymer blends. **Macromolecules**, 30, p.5476–84, 1997.
- SØNDERGAARD, K. E LYNGBÆK-JØRGENSEN, J. Influence of Interface Modification on Coalescence in Polymer Blends. In: Nakatani, A. L.;

Dadmun, M. D. Flow-Induced Structure in Polymers, Polymer Blends and Homopolymers. **American Chemical Society Symposium**, series 597, p.169-189, 1995.

SØNDERGAARD, K. E LYGAAE-JØRGENSEN, J. Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems: Characterization by Rheo-Optical Techniques. Lancaster Pennsylvania. **Technomic Publishing Company, Inc**, 1995.

SAKURAI, S. II-STRUCTURE. Miscibility and Critical Phenomena in Binary Polymer Blends. In: Araki, T.; Tran-Cong. Q.; Shibayama, M.; Dekker, M Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials. New York, p.67-120, 1998.

SAMMLER R.L.; DION R.P.; CARRIERE C.J. E COHEN A. Compatibility of high polymers probed by interfacial tension. **Rheol Acta**, 31, p.554-564, 1992.

SCOTT, C.; MACOSKO, C. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. **Polymer**, 36, n.3, p.461-70, 1995.

SHELL QUÍMICA – manual de produtos Kraton D e G.

SHI, D.; KE, Z.; YANG, J.; GAO, Y.; WU, J. E YIN, J. **Macromolecules**, 35, p.8005-12, 2002.

SIGILLO I.; SANTO L.; GUDI S. E GRIZZUTI N. Comparative measurements of interfacial tension in a model polymer blend. **Polymer Engineering and Science** 37(9), p.1540-49, 1997.

- SIGILLO, I.; SANTO, L. DI.; GUIDO, S. E GRIZZUTI, N. Comparative measurements of interfacial tension in a model polymer blend. **Polym. Eng. Sci.**, 37, p.1540-1549, 1997.
- SON Y. E MIGLER K.B. Interfacial tension measurement between immiscible polymers: improved deformed drop retraction method. **Polymer** 43, p.3001-3006, 2002.
- STOREY, R. F.; BAUGH III, D. W. Poly(styrene-b-isobutylene-styrene) block copolymers and ionomers therefrom: morphology as determined by small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. **Polymer**, 41, n.9, p.3205-11, 2000.
- SUGIMOTO, M.; MASUBUCHI, Y.; TAKIMOTO, J. E KOYAMA, K. Melt rheology of polypropylene containing small amounts of high molecular weight chain. I. shear flow. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 39, p.2692-2704, 2001.
- SUNDARARAJ, U. E MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, 28, p. 2647-57, 1995.
- TAKAHASHI, Y.; KURASHIMA, N.; NODA, I. E DOI, M. Experimental tests of the scaling relation for textured materials in mixtures of two immiscible fluids. **Journal of Rheology**, 38, n.3, p.699-712, 1994.
- TANNER, R. I. Engineering Rheology. **Oxford, Clarendon Press**, 1988.

TAYLOR, G. I. The formation of emulsions in definable fields of flow.

Proceedings of Royal Society London, 146-A, p.501-23, 1934.

TAYLOR, G. I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. **Proceedings of Royal Society London**, 138-A, p.41-48, 1932.

TJAHJADI M.; OTTINO J.M. E STONE H.A. Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup. **AIChE J** 40:385-394, 1994.

TOMOTIKA, S. Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate. **Proceedings of Royal Society London**, 153, p.302-18, 1936.

TOOSE, E. M., Simulation of the deformation of non-Newtonian drops in a viscous flow. **Ph.D. thesis**, Twente University, The Netherlands, 1997.

TRETHERWAY, D. C., E LEAL, L. G. Deformation and relaxation of Newtonian drops in planar extensional flows of a Boger fluid. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** 99, p.81-108, 2000.

TRETHERWAY, D. C., E LEAL, L. G. Surfactant and viscoelastic effects on drop deformation in 2-D extensional flow. **AIChE J.** 45, .p.929-937, 1999.

- TSAKALOS, V. T.; NAVARD, P. E PEUVREL-DISDIER, E. Deformation and breakup mechanisms of single drops during shear. *Journal of Rheology*, v.42, n.6, p.1403-91, 1998.
- TUCKER, C.L. E MOLDENAERS, P. Microstructural evolution in polymer blends. **Annu. Rev. Fluid Mech.**, 34, p.177-210, 2002.
- UNDERWOOD, E.E. Quantitative stereology. **Addison Wesley. Reading MA**, 1970.
- UTRACKI, L. A. Commercial Polymer Blends. **London, Chapman & Hall**, 1998.
- UTRACKI, L. A. Polymer Alloys and Blends. **Munich, Hanser Publishers**, 1990.
- VELANKAR, S.; VAN PUYVELDE, P.; MEWIS, J. E MOLDENAERS, P. Effect of compatibilization on the breakup of polymeric drops in shear flow. **Journal of Rheology**, 45, n.4, p.1007-19, 2001.
- VERDIER, C.; VINAGRE, H. T. M.; PIAU, M. E JOSEPH, D. D. **Polymer**, 41, p.6683-89, 2000.
- VINCKIER, I.; LAUN, H. M. Manifestation of phase separation processes in oscillatory shear: droplet-matrix systems versus co-continuous morphologies. **Rheologica Acta**, 38, p.274-86, 1999.

- VINCKIER, I.; MOLDENAERS, P. E MEWIS, J. Relationship between rheology and morphology of model lends in steady shear flow. **Journal of Rheology**, 40, n.4, p.613-31, 1996.
- VINCKIER, I.; MOLDENAERS, P. E MEWIS, J. Transient rheological response and morphology evolution of immiscible polymer blends. **Journal of Rheology**, 41, n.3, p.705-18, 1997.
- WAGNER, N.J.; OTTINGER, C. E EDWARDS, B.J. Generalized Doi Ohta model for multiphase flow developed via GENERIC., **AIChE J.**, 45, p. 1169-1181, 1999.
- WATANABE. Properties 9. Rheology of Multiphase Polymeric Materials. In: Araki, T.; Tran-Cong. Q.; Shibayama, M.; Dekker, M. **Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials**. New York, p.317-360, 1998.
- WETZEL E.D. E TUCKER C.L. Droplet deformation in dispersions with unequal viscosities and zero interfacial tension. **J Fluid Mech**, 426, p.199-228, 2001.
- WETZEL, E. D. E TUCKER, C.L. Area tensors for modeling microestructure during laminar liquid-liquid mixing, **Int. J. Multiphase Flow.**, 25, p.35-61, 1999.

- WILDES, G.; KESKKULA, H. E PAUL, D. R. Coalescence in PC/SAN blends: effect of reactive compatibilization and matrix phase viscosity. **Polymer**, 40, p.5609-21, 1999.
- WILLEMSE, R. C.; RAMAKER E. J. J.; VAN DAM, J.; POSTHUMA DE BOER, A. Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions. **Polymer**, 40, p.6651-59, 1999.
- WINTER, H. H. Analysis of dynamic mechanical data: inversion into a relaxation time spectrum and consistency check. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 68, p.225-39, 1997.
- WOOD, B. A.. Morphology: Microstructure of Multiphase Blends of Thermoplastics. In: Shonaike, G. O.; Simon, G. P.; Dekker, M. **Polymer Blends and Alloys**. New York, p.475-504, 1999.
- WU Y.; ZINCHENKO A.Z. E DAVIS R.H. General ellipsoidal model for deformable drops in viscous flows. **Ind Eng Chem Res** ,41, p.6270-6278, 2002.
- WU Y.; ZINCHENKO A.Z. E DAVIS RH. Ellipsoidal model for deformable drops and application to non-Newtonian emulsion flow. **J Non-Newtonian Fluid Mech**, 102, p.281-298,2002.
- WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, 27, n.5, p.335-43, 1987.

- XING, P; BOUSMINA, M.; RODRIGUE, D. E KAMAL, M.R. Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: model system of polystyrene/polyamide-6. **Macromolecules.**, 33, p.8020-34, 2000.
- YAMANE H.; TAKAHASHI M.; HAYASHI R. E OKAMOTO K. Observation of deformation and recovery of poly(isobutylene) droplet in a poly(isobutylene)/poly(dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain. **J Rheol**, 42,p567-580, 1998.
- YU W. E BOUSMINA M. Ellipsoidal model for droplet deformation in emulsions, **J. Rheol.**, 47(4), p.1011-39, 2003.
- YU, W. E BOUSMINA, M. Ellipsoidal model for droplet deformation in Newtonian systems. **J. Rheol.**, 47, p.1011-1039, 2003.
- YU, W.; BOUSMINA, M.; GRMELA, M.; PALIERNE, J.F. E ZHOU, C. Quantitative relationship between rheology and morphology in emulsions. **Journal of Rheology**, 46, n.6, p.1381-99, 2002.
- YU, W.; BOUSMINA, M.; ZHOU, C. E TUCKER, C. L. Theory for drop deformation in viscoelastic systems. **J. Rheol.**, 48,(2), p.417-438, 2004.
- ZATLOUKAL, M.; STACH, P.; LIU, P.; VLCEK, J. E SAHA, P. Rheological and tensile strength characteristics of polymer melts. **Annual Technical Conference of SPE (ANTEC 2002)**, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A – ESQUEMA DA INTERAÇÃO QUÍMICA ENTRE POLIPROPILENO, ANIDRIDO MALEICO E GRUPO FINAL AMINA DA PA-6 NA MISTURA PP/PP-G-MAH/PA-6.

FIGURA AP1. FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIPROPILENO COM ANIDRIDO MALEICO E SUA INTERAÇÃO QUÍMICA COM O GRUPO FINAL AMINA DA PA-6 NA MISTURA PP/PP-G-MAH/PA-6

APÊNDICE B – SELEÇÃO DE MATERIAIS

PA-6 (C200): apresentou 1,9 % de absorção de umidade. Foi substituída pela **PA-6 (B260)** que apresentou 1,3 % de absorção de umidade. A porcentagem de absorção de umidade foi determinada, a 23°C durante 24 horas, segundo ASTM D570.

PP (HY6100): Dificuldades no processamento da mistura PP/PA-6 devido a diferença de temperaturas e de índice de fluidez entre os materiais puros. Foi substituído pelo **PP (TS6100)** que ofereceu melhores condições de processamento das misturas, devido, supostamente, a uma menor diferença da viscosidade dos materiais das misturas.

PP-g-MAH (Polybond3200): inicialmente selecionado pelas referências positivas como compatibilizante da mistura PP/PA-6 (GAHLEITNER, M. *ET AL*, [2005]). Apresentou problemas de degradação durante o processamento. A diferença no índice de fluidez dificultou o processamento e também a realização de ensaios reológicos. Foi substituído pelo **PP-g-MAH (Orevac 18729)**, com o qual melhorou-se o processamento das misturas, devido a menor porcentagem de anidrido maleico, 0,1%. Os ensaios de reologia também melhoraram devido à diminuição das diferenças da viscosidade dos materiais.

APÊNDICE C – DESCRIÇÃO FUNCIONAL DO PERFIL DE ROSCA UTILIZADO (FIGURA 2.1.)

Na **FIGURA 2.1.** as zonas I/IV/VI/IX, são zonas de arraste ou transporte rápido de material; as zonas II/V/VII, são zonas de mistura; as zonas III/VIII, são zonas de compressão. O ponto destacado como A corresponde à alimentação do material; o ponto B define o segundo ponto de alimentação de material, quando usados dois funis de alimentação; finalmente, o ponto C, representa o local no qual é realizada a degasificação. Para isto, foi instalada uma válvula que por sua vez é acoplada a uma bomba de vácuo. Como pode ser observado na **FIGURA 2.1.**, o ponto C se localiza no final da última zona de mistura e início da zona de compressão. Esta localização da válvula foi arquitetada com o intuito de retirar do interior da extrusora a maior quantidade de gases e vapores gerados quase até o final da extrusão.

APÊNDICE D – AMOSTRAS PARA REOMETRIA ROTACIONAL

As amostras utilizadas nos ensaios de reometria rotacional consistiam de discos prensados com diâmetro de 25mm e espessura de 1,5mm. No caso das misturas poliméricas a morfologia das mesmas restringiu-se à dispersão de gotas da fase dispersa, PA-6, imersas em uma matriz continua de PP ou PP-g-MAH, respectivamente. A obtenção destas amostras iniciou-se com a moagem a frio após o processamento seguido da secagem a vácuo por 24 horas. As misturas, moídas e secas, foram fundidas em uma prensa hidráulica, utilizando um molde vazado de aço inoxidável, a uma temperatura T durante um tempo t_1 , após o aquecimento foi aplicada uma pressão de compressão de 18MPa durante um tempo t_2 , em seguida a pressão foi aliviada e recolocada por um tempo t_3 . Finalmente o sistema foi resfriado à temperatura ambiente fora da prensa.

A temperatura T foi fixada em 240°C considerando a melhor homogeneização térmica no menor tempo possível, ou seja, obter as melhores condições de amolecimento do material que ocasione a menor degradação possível. Já o tempo de prensagem: $t=t_1+t_2+t_3$ foi determinado considerando que as micrografias das misturas de PP/PA-6, não

compatibilizadas, após o processo de extrusão revelaram morfologia contendo gotas e fibras de PA-6 numa matriz de PP (vide FIGURA 4.3). Contudo o tempo t deve garantir a quebra total das fibras, assim como a relaxação das tensões até o equilíbrio esférico das gotas. Este tempo varia em função das dimensões das fibras, da amplitude inicial das distorções, da tensão interfacial e das tensões residuais iniciais. ELEMANS *ET AL.*, [1993] definiu um tempo de quebra dado por:

$$t = \frac{\eta_m \cdot R_o}{\Omega(X, K) \cdot \alpha} \ln \left(\frac{1,39 \cdot \alpha \cdot R_o^2}{k \cdot T} \right) \quad (\text{Ap1})$$

onde α é a tensão interfacial entre os polímeros, η_m é a viscosidade da fase matriz, K é a razão entre as viscosidades da fase dispersa e a fase matriz, R_o é o raio inicial da fibra, k é a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23}$ J/K), T é a temperatura absoluta (em K) e $\Omega(X, K)$ é a função complexa de Tomotika TOMOTIKA [1936].

A TABELA AP1. apresenta os parâmetros utilizados no cálculo do tempo de quebra para a composição PP/PA-6 90/10.

TABELA AP1. Parâmetros para a determinação do tempo de quebra.

PP/PA-6	α (Nm)	T (K)	R_o ($\times 10^{-5}$ m)	Λ ($\times 10^{-5}$ m)	Ω (X, K)	t (min)
90/10	0,012	513	0,6	3,8	0,0088	12,0

Λ : Comprimento de onda da instabilidade senoidal da fibra

Os valores reportados na **TABELA AP1.** correspondem às fibras que exigiram maior tempo até a quebra total e a relaxação das tensões. O valor da tensão interfacial utilizado foi a meia dos valores reportados na literatura (ASTHANA ET AL. [1999]). O raio das fibras assim como a amplitude de onda foram obtidos por medições diretas em morfologias obtidas por MEV. Já O valor da função complexa de Tomotika foi determinado através da resolução das equações originais de TOMOTIKA [1936]. Maiores detalhes para a resolução das equações vide PALMER [2001].

Finalmente, após a análise do tempo de quebra, o tempo de prensagem foi fixado em 12min, sendo que $t_1=5\text{min}$, $t_2=2\text{min}$ e $t_3=5\text{min}$. Após a prensagem as micrografias das amostras obtidas apresentaram morfologias de dispersão de gotas em uma matriz continua (vide **FIGURA 4.4.**)

APÊNDICE E – AMOSTRAS PARA ENSAIOS DINÂMICOS DE GOTA DEFORMADA

Gotas de PA-6 foram deformadas em fibras com diâmetro variando de 0,05mm a 0,15mm e comprimentos entre 1mm e 2mm de forma tal que a razão de aspecto entre o comprimento inicial e o raio inicial da fibra for menor que um determinado valor crítico ($AR_{crit} = 27$), sendo que este valor depende da razão de viscosidade, K , e pode ser encontrado em **TJAHJADI ET AL. [1994]**. As fibras obtidas foram tratadas termicamente a 90°C durante 72 horas em vácuo (abaixo de 10mm Hg) para aliviar as tensões residuais provocadas durante a deformação. Filmes de PP foram elaborados por compressão a 180MPa à temperatura de 180°C durante 10min. A espessura foi de $1 \pm 0,25$ mm para minimizar eventuais surgimentos de bolhas e para inibir perturbações do polímero inserido antes de uma completa imersão (**PALMER [2001]**).

APÊNDICE F – SUB-ROTINA EM MAPLE PARA A DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE ELONGACIONAL.

Cálculo de la Viscosidad de Extensión

Este programa utiliza las ecuaciones de *Cogswell (1972)* para determinar la viscosidad de extensión.

PALMER, G. e DEMARQUETTE, R. N.
Laboratorio de Polímeros
Universidade de São Paulo – Janeiro 2005

Al terminar cada cálculo recomendase limpiar la memoria física. Para esto entre en el menú "*Edit*", e seleccione: "*Remove output from Worksheet*".

Secuencia para el cálculo de la viscosidad de extensión

Datos iniciales

> **restart;** Limpieza de la memoria virtual. **with(linalg):with(plots):**
Bibliotecas de comandos.

Lectura de los datos experimentales

Colocar en un archivo tipo texto, TXT, los valores de Flujo Volumétrico y Presión obtenidos experimentalmente utilizando la matriz de extensión. Hacer coincidir la localización de este archivo con la dirección de búsqueda.

>
Datos_Experimentales:=readdata("C:\\Cogswell\\Datos_Experimentales.txt",5): Captura de los datos desde el archivo TXT, **DE:=matrix(6,5,Datos_Experimentales);** Transformando archivo de datos experimentales en matriz. **rowdim(DE):** Computando el número de filas de la matriz DE.

Entrada de datos geométricos

> **w:= 0.020:** Ancho del canal de la matriz [m], **H[1]:= 0.00194:** Altura inicial del canal de la matriz [m], **H[2]:= 0.00058:** Altura final del canal de la matriz [m], **d1[1]:= 0.075:** Distancia entre los puntos de medición de presión en la primera sección de cisallamiento [m], **d1[2]:= 0.009:** Distancia entre los puntos de medición de presión en la primera sección de extensión [m], **d1[3]:= 0.028:** Distancia entre los puntos de medición de presión en la segunda sección de cisallamiento [m].

$$DE := \begin{bmatrix} 0.3741 \cdot 10^{-7} & 0.1982 \cdot 10^7 & 0.2728 \cdot 10^7 & 0.3583 \cdot 10^7 & 0.5055 \cdot 10^7 \\ 0.1183 \cdot 10^{-6} & 0.2800 \cdot 10^7 & 0.3854 \cdot 10^7 & 0.4948 \cdot 10^7 & 0.7076 \cdot 10^7 \\ 0.3412 \cdot 10^{-6} & 0.3290 \cdot 10^7 & 0.4528 \cdot 10^7 & 0.5966 \cdot 10^7 & 0.8300 \cdot 10^7 \\ 0.9839 \cdot 10^{-6} & 0.4422 \cdot 10^7 & 0.6086 \cdot 10^7 & 0.7919 \cdot 10^7 & 0.1114 \cdot 10^8 \\ 0.2904 \cdot 10^{-5} & 0.5095 \cdot 10^7 & 0.7013 \cdot 10^7 & 0.9167 \cdot 10^7 & 0.1322 \cdot 10^8 \\ 0.6807 \cdot 10^{-5} & 0.6414 \cdot 10^7 & 0.8829 \cdot 10^7 & 0.1133 \cdot 10^8 & 0.1588 \cdot 10^8 \end{bmatrix}$$

Viscosidades de cisallamiento

Cálculo de las tasas de cisallamiento de las dos zonas de cisallamineto de la matriz de extensión.

```
>taza_de_cisallamiento[1]:=
[seq(((6*DE[i,1])/(W*((H[1])^2))),i=1..rowdim(DE))]: gamma1:=
taza_de_cisallamiento[1]; Nota: "gamma1" es "gamma punto 1". Por limitaciones
de notación fue colocado "  $\gamma_1$  ".
taza_de_cisallamiento[2]:=
[seq(((6*DE[i,1])/(W*((H[2])^2))),i=1..rowdim(DE))]: gamma2:=
taza_de_cisallamiento[2]; Nota: "gamma2" es "gamma punto 2". Por limitaciones
de notación fue colocado "  $\gamma_2$  ".
```

```
 $\gamma_1 := [2.981985333, 9.429801252, 27.19736423, 78.42756936, 231.4804974,$ 
 $542.5921990]$ 
```

```
 $\gamma_2 := [33.36206897, 105.4994054, 304.2806183, 877.4375742, 2589.774079,$ 
 $6070.451844]$ 
```

Cálculo de las tensiones de cisallamiento de las dos zonas de cisallamineto de la matriz de extensión.

```
>tensión_de_cisallamiento[1]:= [seq((((DE[i,3]-
DE[i,2])*H[1])/(2*d1[1])),i=1..rowdim(DE))]: tau1:=
tensión_de_cisallamiento[1];
tensión_de_cisallamiento[2]:= [seq((((DE[i,5]-
DE[i,4])*H[2])/(2*d1[3])),i=1..rowdim(DE))): tau2:=
tensión_de_cisallamiento[2];
 $\tau_1 := [9648.266665, 13631.73334, 16011.46666, 21521.06666, 24806.13334,$ 
 $31234.00000]$ 
 $\tau_2 := [15245.71428, 22040.00000, 24173.57143, 33360.35714, 41977.50000,$ 
 $47125.00000]$ 
```

Cálculo de las viscosidades de cisallamiento de las dos zonas de cisallamineto de la matriz de extensión.

```
>viscosidad_de_cisallamiento[1]:=[seq((((DE[i,3]-
DE[i,2])*H[1])/(2*d1[1]))/((6*DE[i,1])/(W*((H[1])^2))),i=1..
rowdim(DE)): etal:=viscosidad_de_cisallamiento[1];
```

```

viscosidad_de_cisallamiento[2]:=[seq((((DE[i,5]-
DE[i,4])*H[2])/(2*d1[3]))/((6*DE[i,1])/(W*((H[2])^2)))),i=1..
rowdim(DE))]: eta2:=viscosidad_de_cisallamiento[2];
  η1 := [3235.517813 , 1445.601340 , 588.7139112 , 274.4069063 , 107.1629516 ,
        57.56441037 ]
  η2 := [456.9774823 , 208.9111298 , 79.44499248 , 38.02020580 , 16.20894283 ,
        7.763013565 ]

```

Construcción del gráfico de viscosidad de cisallamiento en función de las tasas de cisallamiento.

```

>coordenadas1:=      (gamma1,eta1)->[gamma1,eta1]:      curva1:=
zip(coordenadas1,gamma1,eta1):
plot1:= loglogplot(curva1,style=point,color=black):
coordenadas2:=      (gamma2,eta2)->[gamma2,eta2]:      curva2:=
zip(coordenadas2,gamma2,eta2):
plot2:= loglogplot(curva2,style=point,color=red):
with(plots): display({plot1,plot2});

```

Diferencia de presión debido al cisallamiento en la zona de extensión

La determinación de la diferencia de presión relativa al cisallamiento, generada en la zona de extensión, lleva en consideración la variación de las características reológicas del material a través de los parámetros de la Ley de Potencia: **K** y **n**, segundo la siguiente ecuación.

```
>dp[cisallamiento]:=[seq      ((K*(2*(d1[2])))/((H[1])-(
(H[2]))*((((2*(DE[i,1]))/W)*((2*(1+n))+1)/(1+n))^(1+n))*((
1/(2*(1+n)))*(1/((H[2])^(2*(1+n))))-
(1/((H[1])^(2*(1+n)))))+(1/(W*((2*(1+n))-
1)))*((1/((H[2])^(2*(1+n))-1)))-(1/((H[1])^(2*(1+n))-
1))))),i=1..rowdim(DE)]:
```

Determinación de los parámetros de la Ley de Potencia, "K" y "n".

```
> curval:= curva2:= Lista de puntos [x,y] a ajustar segundo a la Ley de
Potencia.A1:= convert(curval,matrix): B1:=
```

```
convert(curva2,matrix): Transformando "curval" y "curva2" en matriz.
```

```
A2:= map(ln, A1): B2:= map(ln, B1): Logaritmo natural de los valores de
las matrices A1 y B1. A3:= map(evalf,A2): B3:= map(evalf,B2):
Capturando los valores decimales.
```

```
rowdim(A3): rowdim(B3): Computando el número de filas de las matrices A3 y B3.
```

```
col2A:= vector(rowdim(A3),1): col2B:= vector(rowdim(B3),1):
vector unitario con número de entradas igual al primer argumento de las matrices A3 y B3.
```

```
A4:= delcols(A3,2..2): B4:=delcols(B3,2..2): Eliminando la última
columna de A3 y B3.
```

```
A:= augment(A4,col2A): B:= augment(B4,col2B): Matrices para mínimos
cuadrados.
```

```
b[A]:= delcols(A3,1..1): b[B]:= delcols(B3,1..1): Término derecho
para mínimos cuadrados.
```

Solución para mínimos cuadrados:

```
ATA:= evalm(transpose(A)*A): ATb[A]:=
evalm(transpose(A)*b[A]):
```

```
BTB:= evalm(transpose(B)*B): BTb[B]:=
evalm(transpose(B)*b[B]):
```

```
linsolve(ATA,ATb[A]): linsolve(BTB,BTb[B]): Solución del los sistemas
(ATA)x=(ATb) y (BTB)x=(BTb).
```

```
evalm(inverse(ATA)*ATb[A]): evalm(inverse(BTB)*BTb[B]):
```

```
b1[A]:= col(b[A],1): b1[B]:= col(b[B],1): Transformar b en el vector,
b1.
```

```
Kn[A]:= leastsqrs(A,b1[A]): Kn[B]:= leastsqrs(B,b1[B]): Solución
segundo mínimos cuadrados para Ax=b1 y Bx=b1.n es la pendiente de la línea de datos, ln-
ln, y K es la intercepción con el eje vertical.
```

```
n[A]:= Kn[A][1]: n[B]:= Kn[B][1]: n:=(n[A]+n[B])/2; Índice de la
Ley de Potencia,
```

```
K[A]:= exp(Kn[A][2]): K[B]:= exp(Kn[B][2]): K:=(K[A]+K[B])/2;
Constante de proporcionalidad.
```

Ley de Potencia para os valores experimentales de η y γ :

```
realplot[A]:=pointplot(curval):
```

```
realplot[B]:=pointplot(curva2):
```

```
powerplot:= plot(K*x^n,x=0..4*10^3):
```

```
display({realplot[A],realplot[B],powerplot});
```

$$A := \begin{bmatrix} 1.092589298 & 1 \\ 2.243875020 & 1 \\ 3.303120065 & 1 \\ 4.362175516 & 1 \\ 5.444495625 & 1 \\ 6.296358023 & 1 \end{bmatrix}$$

$$B := \begin{bmatrix} 3.507419595 & 1 \\ 4.658705317 & 1 \\ 5.717950362 & 1 \\ 6.777005812 & 1 \\ 7.859325923 & 1 \\ 8.711188320 & 1 \end{bmatrix}$$

$$n := -0.7833949040$$

$$K := 7702.742016$$

Determinación de los parámetros de extensión

Cálculo de las tasas de extensión.

```
> taza_de_extensión:= [seq((((DE[i,1])/(W*d1[2]))*((1/H[2])-(1/H[1]))),i=1..rowdim(DE))]: epsilon:= taza_de_extensión;
```

Nota: ϵ es ϵ "punto". Por limitaciones de notación fue colocado ϵ .

```
ε := [0.2512027492 , 0.7943674214 , 2.291108743 , 6.606746458 , 19.49994076 ,
      45.70802230 ]
```

Cálculo de las tensiones de extensión.

```
> dp[extensión]:= [seq((((DE[i,4]-DE[i,3])-(K*(2*(d1[2]))/(H[1])-(H[2]))*((2*(DE[i,1])/W)*((2*(1+n))+1)/(1+n))^(1+n))*((1/(2*(1+n)))*(1/(H[2])^(2*(1+n))))-(1/(H[1])^(2*(1+n))))+(1/(W*((2*(1+n))-1))*((1/(H[2])^(2*(1+n)-1))-(1/(H[1])^(2*(1+n)-1)))))),i=1..rowdim(DE))]: sigma:= dp[extensión];
```

```
σ := [598807.3070 , 765247.8172 , 0.1024465023 107, 0.1312838726 107,
      0.1496414393 107, 0.1710162356 107]
```

Cálculo de las viscosidades de extensión.

```
> viscosidade_de_extensión:= [seq((((DE[i,4]-DE[i,3])-(K*(2*(d1[2]))/(H[1])-(H[2]))*((2*(DE[i,1])/W)*((2*(1+n))+1)/(1+n))^(1+n))*((1/(2*(1+n)))*(1/(H[2])^(2*(1+n))))-(1/(H[1])^(2*(1+n))))+(1/(W*((2*(1+n))-1))*((1/(H[2])^(2*(1+n)-1))-(1/(H[1])^(2*(1+n)-1))))))/((((DE[i,1])/(W*d1[2]))*((1/H[2])-(1/H[1])))),i=1..rowdim(DE))]: eta:= viscosidade_de_extensión;
```

```
η := [0.2383760962 107, 963342.3988 , 447148.1445 , 198711.8371 , 76739.43278 ,
      37414.92784 ]
```

Construcción del gráfico de viscosidade de extensión en función de las tazas de cisallamineto.

```
> coordenadas3:= (gamma1,eta)->[gamma1,eta]: curva3:= zip(coordenadas3,gamma1,eta):
plot3:= loglogplot(curva3,style=point,color=blue):
with(plots): display({plot1,plot2,plot3});
coordenadas4:= (epsilon,eta)->[epsilon,eta]: curva4:= zip(coordenadas4,epsilon,eta):
plot4:= loglogplot(curva4,style=point,color=blue):
with(plots): display({plot4});
```

Colocar en un archivo tipo texto, TXT, los valores de Flujo Volumétrico y Presión obtenidos experimentalmente utilizando la matriz de extensión.
Hacer coincidir la localización de este archivo con la dirección de búsqueda.

```

>
Datos_Experimentales_vcz9010:=readdata("C:\\Cogswell\\Datos_E
xperimentales_vcz9010.txt",2):
Captura de los datos desde el archivo TXT, DEvcz9010:=
matrix(24,2,Datos_Experimentales_vcz9010): Transformando archivo de
datos experimentales en matriz. rowdim(DEvcz9010): Computando el número de filas
de la matriz DEvcz9010.
> Frecuencia_de_cisallamento:=
[seq((DEvcz9010[i,1]),i=1..24)]: omega:=
Frecuencia_de_cisallamento;
> Vis_de_cis_zero:= [seq((DEvcz9010[i,2]),i=1..24)]: etacz:=
Vis_de_cis_zero;
coordenadas5:= (omega,etacz)->[omega,etacz]: curva5:=
zip(coordenadas5,omega,etacz):
plot5:= loglogplot(curva5,style=point,color=green):
with(plots): display({plot1,plot2,plot3,plot5});

```

```

 $\omega := [300., 189.29, 119.43, 75.357, 50., 31.548, 19.905, 12.559, 10., 6.3096, 3.9811,$ 
          $2.5119, 1.5849, 1., 0.63096, 0.39811, 0.25119, 0.15849, 0.1, 0.063096, 0.039811,$ 
          $0.025119, 0.015849, 0.01]$ 

```

```

etacz := [95.33, 147.1, 189.97, 239.14, 281.17, 334.51, 389.28, 452.11, 481.75,
          546.71, 614.75, 689.94, 766.21, 836.83, 907.01, 967.14, 1016.6, 1051.6, 1088.2,
          1113.2, 1119., 1128., 1116., 1091.8]

```

APÊNDICE G – OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO NO MISTURADOR

A FIGURA AP2. apresenta curvas de torque e temperatura em função do tempo para os materiais puros PP, PP-g-MAH e PA-6 nessas condições de processamento.

FIGURA AP2. Valores de torque e temperatura em função do tempo para os polímeros PP, PP-g-MAH, e PA-6.

Pode ser visto na **FIGURA AP2.** que para os três polímeros estudados a curva de torque apresenta um pico máximo de torque após o qual a curva diminui até atingir uma taxa de queda quase nula, estabilidade, o aumento posterior da taxa de queda do torque interpreta-se como perda das propriedades dos materiais, possível degradação. Inicialmente a PA-6 apresenta um valor de torque superior ao do PP devido à diferença de mais de 60°C entre as temperaturas de fusão de ambos polímeros. Após o intervalo de queda acentuada existe uma inversão e o PP passa a ter valores de torque superiores aos da PA-6. Isto devido ao fato do PP ter um índice de fluidez superior ao da PA-6. Durante tudo o ensaio a curva de torque do PP-g-MAH apresenta valores inferiores aos da PA-6 e do PP. Acredita-se que este resultado esteja relacionado à funcionalização do PP que provoca degradação com redução de massa molar.

Pode ser visto também na **FIGURA AP2.** que após 60s de processamento a curva do torque para os materiais PP e PP-g-MAH apresentam estabilidade, sendo que a temperatura dos materiais atinge valores de 205°C e 195°C, respectivamente. Entretanto, a PA-6 somente atinge este estágio após 150s de processamento e temperatura de 224°C, neste ponto o PP e o PP-g-MAH atingem temperaturas de 227°C e 221°C, respectivamente.

Analisando as curvas da **FIGURA AP2**, conclui-se que o processamento na extrusora deve ser feito com um tempo de residência mínimo de 150s e máximo de 180s, pois após este tempo aparece na curva do PP-g-MAH uma queda na curva de torque que interpretasse como uma variação nas características do material (possível degradação).

A análise térmica realizada a partir das curvas da **FIGURA AP2**, mostra que ao programar o aquecimento do misturador para uma temperatura de 240°C, após as variações de energia os materiais puros atingem temperaturas entre 220°C e 230°C no intervalo de tempo de 150s a 180s. Este resultado é desejado quando considerado que a temperatura de fusão da PA-6 é de 225°C e que todos os materiais devem ser avaliados a partir das mesmas condições de processamento. Entretanto, é preciso avaliar os resultados quando processada a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6. A **FIGURA Ap3**, apresenta curvas de torque e temperatura da mistura polimérica PP/PP-g-MAH/PA-6 em função do tempo, obtidas para as concentrações de 40/40/20 e 10/10/80, para as condições de processamento: temperatura 240°C; tempo 5 min, velocidade de rotação dos rotores 50 rpm. Pode ser visto na **FIGURA AP3**, que os maiores valores das curvas de torque coincidem com o processamento da mistura de maior concentração de PA-6. Pode ser visto também na **FIGURA AP3**, que após 90s de processamento a curva do torque para a mistura com 20% de PA-6 apresenta estabilidade, sendo que

a temperatura dos materiais atinge valores de 205°C. Entretanto, para a mistura com 80% de PA-6 somente é atingido este estágio após 180s de processamento e temperatura de 224°C.

FIGURA Ap3. Valores de torque e temperatura em função do tempo para a mistura PP/PP-g-MAH/PA-6 nas composições 10/10/80 e 40/40/20.

Analisando as curvas da **FIGURA AP3**, conclui-se que o processamento na extrusora deve ser feito com um tempo de residência mínimo de 180s, não se observando, até os 270s, variações no comportamento da curva de torque.

A análise termina realizada a partir das curvas da **FIGURA AP3.** mostra que ao programar o aquecimento do misturador para uma temperatura de 240°C, após as variações de energia os materiais puros atingem temperaturas entre 205°C e 224°C no intervalo de tempo de 150s a 180s. Este resultado sugere que na zona de mistura, durante o processamento na extrusora, deverão ser utilizadas temperaturas de aquecimento superiores a 240°C para poder garantir temperaturas superiores à temperatura de fusão da PA-6, 225°C, é conseqüentemente garantir o processo de homogeneização da mistura polimérica.

Juntando a análise feita a partir de ambas as **FIGURAS AP2.** e **AP3.** conclui-se que o processamento na extrusora deve ser otimizado considerando temperaturas de aquecimento iniciais superiores 225°C, temperatura de fusão da PA-6 e temperaturas nas zonas de mistura superiores a 240°C. Também pode ser concluído que a velocidade de rotação da extrusora deve garantir, para as condições de temperatura definidas, tempos de residência de aproximadamente 180s. A seguir, e descrito o processo de otimização dos parâmetros de processamento na extrusora.

APÊNDICE H – OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO NA EXTRUSORA

A TABELA AP2. mostra um pequeno resumo da otimização dos parâmetros de processamento quando utilizado um funil para a alimentação.

TABELA AP2. Otimização dos parâmetros de extrusão utilizando um sô funil de alimentação.

T_1 (°C)	$T_2 - T_5$ (°C)	n_1 (rpm)	n_2 (rpm)
230	240	22,5	50
O material é alimentado com facilidade, mais o torque gerado é muito elevado.	O material não possui uma fluidez adequada, dificultando a mistura e elevando o torque a valores muito próximos do limite.	Baixa vazão, fluxo instável.	Tempo de residência elevado favorecendo a degradação.
260	260	37,5	150
O material forma um aglomerado que obstrui a alimentação.	O material flui com facilidade. Entretanto, a coloração do mesmo na saída tem uma aparência muito amarela, indicio da degradação.	Obstrução da válvula de degasificação.	Aumento da pressão de saída, provocando recuo de material na direção da válvula de degasificação.
240	250	30	100
Alimentação estável, sem obstrução e valores adequados de torque.	Valores adequados de torque, e boa aparência na coloração do material.	Fluxo estável, sem obstrução da válvula de degasificação.	Pressão normal, fluxo contínuo e Tempo de residência pequeno.

T_1 : Temperatura da zona de alimentação, região relativa a zona I da Figura 3.1.

$T_2 - T_5$: Temperaturas ao longo da extrusora, aquecimento relativo às zonas II a IX da Figura 3.1.

n_1 : velocidade de alimentação.

n_2 : velocidade de rotação das roscas de extrusão.

Pode ser visto que as temperaturas foram ajustadas considerando a fluidez do material, assim como a degradação do mesmo. Os valores iniciais foram estimados a partir dos resultados obtidos durante o processamento dos materiais no misturador. As velocidades de alimentação e de rotação das roscas de extrusão foram ajustadas considerando a relação existente entre elas e a sua influência na pressão gerada na saída da extrusora. No ajuste da velocidade das roscas também foi considerado o tempo de residência do material, para minimizar os problemas relativos à degradação, foi considerado um tempo médio de residência de 180s resultante da análise do processamento dos materiais no misturador.

Finalmente, os valores dos parâmetros de processamento com os quais se realizaram as misturas foram: temperatura na primeira zona de aquecimento, 240°C; temperatura das outras zonas de aquecimento, 250°C; velocidade de alimentação, 30rpm; e velocidade das rocas de extrusão, 100rpm. Estes valores foram os que proporcionaram os melhores resultados experimentais independentemente da composição da blenda (porcentagem em massa de cada material). Já para o processo com dois funis de alimentação as velocidades de alimentação variam em função da composição da blenda. A **TABELA AP3.** apresenta um breve resumo da otimização experimental das velocidades de alimentação quando usados dois funis.

TABELA AP3. Otimização dos parâmetros de extrusão com dois funis de alimentação.

PA-6			
n₁ (rpm)	7,5	15	22,5
g/min	14,21	28,07	42,28
PP			
n₂ (rpm)	7,5	15	22,5
g/min	13,06	27,09	37,48
PP/PA-6			
Composição	70/30	80/20	90/10
n₁ (rpm)	8,3	5,5	2,7
g/min	15,7	10,4	5,1
n₂ (rpm)	21,8	24,97	27,5
g/min	36,7	41,6	45,9
Rpm total	30,1	30,47	30,2

n₁: Velocidade do primeiro funil de alimentação, localizado no ponto A da **FIGURA 2.1.**, alimentação de PA-6.

n₂: Velocidade do segundo funil de alimentação, localizado no ponto B da **FIGURA 2.1.**, alimentação de PP.

Os valores da **TABELA AP3.** foram obtidos mantendo os mesmos valores de temperatura já otimizados, quando usado um só funil, assim como a velocidade das roscas de extrusão, 100rpm. Por este motivo é preciso que a soma das velocidades de rotação dos dois funis proporcione o mesmo fluxo de material obtido quando utilizado um funil. Para ajustar as velocidades de alimentação se processaram individualmente os materiais puros com o intuito de determinar o fluxo em gramas por minuto obtido para diferentes velocidades. Primeiro se processou a PA-6 alimentando no ponto A da **FIGURA 2.1.**, para diferentes velocidades como se mostra na **TABELA AP3.** Depois, o PP foi alimentado no ponto B da **FIGURA 2.1.**, também para diferentes velocidades. Uma vez conhecida a relação entre a velocidade de

alimentação e o fluxo de material, foi possível calcular a relação entre as velocidades de cada funil para garantir as composições desejadas. Pode ser visto na **TABELA AP3.** que a soma das velocidades de alimentação (n_1 e n_2) utilizadas para as diferentes composições é aproximadamente igual a 30rpm, coincidindo com o valor otimizado para quando utilizado um funil. Para o caso das composições de PP/PP-g-MAH/PA-6, o PP foi misturado previamente num tambor com o PP-g-MAH e a mistura foi alimentada no segundo funil, ponto B da **FIGURA 2.1.**

ANEXOS

ANEXO A – MISTURAS POLIMÉRICAS

As misturas poliméricas, também conhecidas como ligas poliméricas, são misturas físicas de dois ou mais homopolímeros ou copolímeros, com composições químicas diferentes [DEMARQUETTE, 1994]

ANEXO B – MISTURAS MISCÍVEL E IMISCÍVEIS

Uma mistura polimérica é dita miscível, quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre as moléculas (separação de fases) [PAUL, 1978]. Já para polímeros imiscíveis termodinamicamente o processo de mistura produz um aumento da energia livre do sistema (SHANKS *ET AL.* [2000]).

ANEXO C – COMPATIBILIDADE

A compatibilidade representa os estados de mistura nos quais as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Desta forma, pode-se ter um sistema polimérico imiscível, porém, compatível (UTRACKI [1990]).

ANEXO D – MÓDULOS

MÓDULO COMPLEXO: Medida da resistência à deformação total do material. (MARK ET AL. [1984]).

MÓDULO DINÂMICO DE ARMAZENAMENTO (ELASTICO): Medida da elasticidade do material. A habilidade do material de armazenar energia. (MARK ET AL. [1984]).

MÓDULO DINÂMICO DE PERDA (VISCOSO): A habilidade do material de dissipar energia. Perda de energia como calor. (MARK ET AL. [1984]).