MÁRCIO YEE

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA MISTURA
POLIMÉRICA PMMA/PS COMPATIBILIZADA OU NÃO**

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

SÃO PAULO

2008

MÁRCIO YEE

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA MISTURA
POLIMÉRICA PMMA/PS COMPATIBILIZADA OU NÃO**

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

Área de Concentração:

ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora:

Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette

SÃO PAULO

2008

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, 05 de Novembro de 2008.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

YEE, Márcio

Estudo do Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/PS
Compatibilizada ou não.

São Paulo, 2008

128 p.

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

1. Tensão interfacial 2. Reologia 3. Misturas poliméricas 4. PMMA/PS

I. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais. II. t

“A vida bate em você o tempo todo... te coloca de joelhos e faz você ficar lá.

Por isso não importa o quão forte você é ou o quão forte você bate.

O que importa é a capacidade que você tem de agüentar as pancadas e,

mesmo assim, seguir adiante!”

(Rocky Balboa - 2007)

*Aos meus pais, minha irmã, minha avó e ao meu
ursinho de pelúcia (again...), que são a Razão, o
Apoio e o Amor, sempre.*

Muito Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Uma tese não é fruto do trabalho solitário, pelo contrário, ela é resultado da dedicação de várias pessoas. Por isto, aqui vão alguns agradecimentos àqueles que deram sua contribuição, maior ou menor, para que este objetivo fosse atingido.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof.^a Dr.^a Nicole Raymonde Demarquette, pela impecável orientação, pelo apoio, pela presença intelectual, pelo estímulo, pela dedicação, pela amizade, pelo exemplo, que vêm desde o meu trabalho de Mestrado e, principalmente, pelo incentivo constante às minhas atividades. Uma pessoa que acredita na minha capacidade, valoriza o meu trabalho e contribui para o meu crescimento pessoal e profissional. Merci Beaucoup!!!!

À Prof.^a Dr.^a Denise Siqueira Petri, Instituto de Química da USP, que teve participação importantíssima, na ajuda à preparação e síntese do copolímero estatístico utilizado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos e a Dra. Marli Luiza Tebaldi de Sordi, FAENQUIL- Lorena, pela síntese dos copolímeros em bloco utilizados neste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Sonia Hatsue Tatumi, FaTec-SP, pela oportunidade dada na Iniciação Científica, e que foi base dos meus estímulos à pesquisa científica.

À Dr.^{as} Adriana M. C. de Souza e Ticiane S. Valera, pela ajuda, na interpretação e morfologia nos ensaios de relaxação de tensão.

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschipschin, Marina e Vinicius Freire do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (PMT-EPUSP), pela ajuda na obtenção das belas imagens de MEV obtidas neste trabalho.

Aos membros da banca de defesa desta Tese de Doutorado: Prof.^a Dr.^a Maria Regina de Alcântara (IQ-USP), Prof.^a Dr.^a Mirabel Cerqueira Rezende (IAC-CTA), Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFABC) e Dr. Paulo

Henrique Pierin Macaúbas, pelos Comentários, Correções e Sugestões, que foram e serão de extrema importância para o meu aprendizado e também, para os futuros trabalhos baseados nesta tese. Muito obrigado!!!!

Aos verdadeiros Amigos que estão sempre presente quando preciso (em ordem alfabética, pois não há ordem para vcs!!!): Douglas, Fabio Ito e Marcia Lie, Giuliano e Daniella, Givanildo, Ingrid, Liliane, Ricardo Berni e Ronaldo Tech. Valew pelas F-1, F-Truck, Viagens, Churrascos, Barzinhos, Noitadas de POKER,....., e agora, Festas de Casamento!!!! Tô chegando lá tbém.....

À minha namorada Andrea Lanigra Guimarães, por todo Apoio, Amor e Carinho por mim.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Reologia e Processamento de Materiais Poliméricos. Muito obrigado aos Estagiários, em especial à Vivian, Karina e Juliana, pelo apoio técnico, sempre preciso e pontual, no laboratório.

Ao Pessoal do Laboratório de Processos Cerâmicos: Prof. Dr. Douglas, Carola, Flávia, Carolzinha, Giba, Faustão – O Gordo!!!, Kléber e Flávia, Ricardinho e Luciana, José Marcos, Antônio e especialmente aos Amigos Silvio e Fernanda.

Aos funcionários do PMT-EPUSP, especialmente ao Danilo pela ajuda na montagem da infra-estrutura para a instalação dos reômetros rotacionais: ARES e MCR 501.

Às empresas InNova S.A. e Companhia Química Metacril pela doação dos polímeros utilizados neste trabalho.

Finalmente (“last but not least”) à CAPES, FAPESP e ao CNPq, por conceder-me todo o apoio financeiro, sem a qual todo este trabalho teria uma cara bem diferente. Este agradecimento inclui aquele cidadão brasileiro que, provavelmente sem sabê-lo, teve parte de seus impostos convertida nesta bolsa.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

- Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003;
- Tecnólogo em Mecânica, modalidade Processos de Produção, formado pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FaTec-SP), 2000.

Bolsas obtidas

- Bolsista de Doutorado, organização financiadora CAPES;
- Bolsista de Mestrado, organização financiadora FAPESP (Projeto N° 01/05389-6);
- Bolsista de Iniciação Científica, organização financiadora FAPESP (Projeto N° 99/09078-3).

Publicações

1. Yee, M.; Souza, A.M.C.; Valera, T.S.; Demarquette, N.R.; *Stress Relaxation Behavior of PMMA/PS Polymer Blends*. Submetido à revista **Rheologica Acta** (2008);
2. Demarquette, N.R.; Valera, T.S.; Yee, M.; *Relaxation process induced by core-shell morphology*. **Journal of Polymer Engineering**, v.27, p. 657-666 (2007);
3. Yee, M.; Calvão, P.S.; Demarquette, N.R.; *Rheological behavior of Poly(methyl methacrylate)/Polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-c-PS*. **Rheologica Acta**, v.46, p. 653-664 (2007);
4. Sallun, A.E.M.; Suguio, K.; Tatum, S.H.; Yee, M.; Santos, J.; Barreto, A.M.F.; *Datação Absoluta de depósitos Quaternários brasileiros por luminescência*. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37(2), p. 401-412 (2007);
5. Calvão, P.S.; Yee, M.; Demarquette, N.R.; *Effect of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PMMA/PS and PMMA/PP blends*. **Polymer**, v.46, n.8, p. 2610-2620 (2005);
6. Carneiro Filho, A.; Tatum, S.H.; Yee, M.; *Des dunes fossiles en Amazonie*. **Revue Du Palais De La Découverte**, n.329, p. 64-71(2005);
7. Barreto, A.M.F.; Suguio, K.; Bezerra, F.H.R.; Tatum, S.H.; Yee, M.; Giannini, P.C.F.; *Geologia e Geomorfologia do Quaternário Costeiro do Estado do Rio Grande do Norte*. **Revista do Instituto de Geociências – USP**, v.4, n.2, p.1-12 (2004);

8. Tatumi, S.H.; Peixoto, M.N.O.; Moura, J.R.S; Mello,C.L.; Carmo, I.O.; Kowata, E.A.; Yee, M.; Brito, S.L.M.; Gozzi, G.; Kassab, L.M. *Optical dating using feldspar from Quaternary alluvial and colluvial sediments from SE Brazilian Plateau, Brazil*. **Journal of Luminescence**, v. 102-103, p. 566-570 (2003);
9. Carneiro Filho, A.; Tatumi, S.H.; Yee, M. *Dunas Fósseis*. **Revista Ciência Hoje**, Nacional, v.32, p. 24-29 (2003);
10. Barreto, A.M.F.; Bezerra, F.H.R.; Suguio, K.; Tatumi, S.H.; Yee, M.; Paiva, R.P.; Munita, C.S.; *Late Pleistocene marine terrace deposits in northeastern Brazil: sea-level change and tectonic implications*. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 179, p. 57-69 (2002);
11. Yee, M.; Tatumi, S.H.; Suguio, K.; Barreto, A.M.F.; Momose, E.R.; Munita, C.S.; Paiva, R.P.; *Thermoluminescence (TL) dating, of inactive dunes from the Rio Grande do Norte Coastal, Brazil*. **Journal of Coastal Research**, v. 35, p. 293-299 (2002).

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o comportamento reológico nos regimes de viscoelasticidade linear (VEL) e não linear (VENL) da mistura polimérica de polimetacrilato de metila/poliestireno (PMMA/PS), compatibilizada ou não com os copolímeros: estatístico P(S-*co*-MMA) (VEL e VENL) e bloco P(S-*b*-MMA) (VEL). No estudo do comportamento de VEL, ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) foram realizados utilizando-se um reômetro de tensão controlada. O comportamento de VEL das misturas poliméricas foi comparado com os modelos teóricos de Bousmina^[1] e generalizado de Palierne^[2]. Os tempos de relaxação das misturas poliméricas foram obtidos analisando o comportamento reológico no regime de VEL utilizando o software desenvolvido por Honerkamp e Weese^[3]. Os tempos obtidos foram comparados com o modelo de Jacobs *et al.*^[4]. O estudo do comportamento de VENL foi conduzido através de ensaios de relaxação de tensão utilizando-se um reômetro de deformação controlada.

Os resultados do comportamento reológico no regime de VEL indicaram a presença de quatro tempos de relaxação, para as blendas compatibilizadas com P(S-*co*-MMA) (composições menores de 10% de fase dispersa e concentrações maiores de 4% de copolímero): dois picos relacionados às fases puras; τ_F , relacionado com a relaxação das gotas da fase dispersa e o relacionado com a relaxação do compatibilizante na interface entre as fases matriz e dispersa. Os valores experimentais de τ_F e τ_β foram utilizados para os cálculos de tensão interfacial (Γ) e do módulo complexo de interface (β) das blendas poliméricas compatibilizadas. Os resultados indicaram uma diminuição de Γ com o aumento da concentração de copolímero. Os resultados do comportamento reológico no regime de VEL, para as blendas compatibilizadas com P(S-*b*-MMA), também apresentaram a presença de quatro tempos de relaxação. Observou-se que o aumento da adição de P(S-*b*-MMA) proporcionou uma redução no τ_β .

Os resultados de VENL de relaxação de tensão mostraram a presença de três fenômenos de relaxação, relacionados com: 1) as fases puras, 2) a relaxação das gotas da fase dispersa e um terceiro mais rápido. A adição de P(S-*co*-MMA) resultou numa diminuição do processo de relaxação das gotas da fase dispersa.

ABSTRACT

In this work, the dynamic behavior of polymethylmetacrylate/polystyrene (PMMA/PS) blends to which P(S-*co*-MMA) was added was studied. Several blend composition and copolymer concentrations were studied. The rheological behavior of blends was compared to Bousmina's^[1] and Palierne's generalized^[2] models. The relaxation spectra of the blends were also inferred, and the results were analyzed in light of the analysis of Jacobs *et al.*^[4]. The relaxation spectra of the blends with smaller dispersed phase (below 10 wt%) and larger copolymer concentrations (above 0.4 wt%) showed the presence of four relaxation times, two corresponding to the blend phases, τ_F , corresponding to the relaxation of the shape of the dispersed phase of the blend, and τ_β , that can be attributed to the relaxation of Marangoni stresses tangential to the interface between the dispersed phase and matrix. The experimental values of τ_F and τ_β were used to infer the interfacial tension (Γ) and the interfacial complex shear modulus (β) for the different blends, Γ decreased with increasing copolymer concentration. β decreased with increasing blend dispersed phase concentration and decreasing copolymer concentration. The predictions of Palierne's generalized model were found to corroborate the experimental data once the values of Γ and β found analyzing the relaxation spectra were used in the calculations. Bousmina's model was found to corroborate the data only for larger dispersed phase concentration.

The stress relaxation behavior of PMMA/PS blends with or without random copolymer addition, submitted to step shear strain experiments in the linear and nonlinear regime was studied. The effect of blend composition, viscosity ratio and random copolymer was evaluated. All blends presented three relaxation stages, a first relaxation which was attributed to the relaxation of the pure phases, a second one which was characterized by the presence of plateau and a third fast one.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XVIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos do Trabalho.....	4
1.3 Organização do Trabalho.....	5
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	6
2.1 Materiais utilizados	6
2.2 Composição e Obtenção das misturas poliméricas	7
2.2.1 Composição das Misturas Poliméricas	7
2.2.2 Obtenção das Misturas Poliméricas	8
2.2.3 Prensagem das amostras.....	9
2.2.4 Caracterização morfológica.....	9
2.3 Medidas Reológicas	11
2.3.1 Viscoelasticidade Linear.....	11
2.3.1.1 Ensaios de Varredura de Tempo.....	11
2.3.1.2 Ensaios de Varredura de Tensão	12
2.3.1.3 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes	15
2.3.2 Viscoelasticidade Não Linear.....	16
CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO ZERO E COLOCAÇÃO DE PROBLEMA.....	18
3.1 Morfologia da Mistura PMMA/PS, PMMA/PS/P(S-co-MMA) e P(S-b-MMA)	18
3.2 Viscosidade de cisalhamento zero da mistura PMMA/PS, PMMA/PS/P(S-co- MMA) e PMMA/PS/P(S-b-MMA)	21
3.3 Colocação de problema.....	23
CAPÍTULO 4: VISCOELASTICIDADE LINEAR	28
4.1 Generalidades	28
4.2 Estudo da influência dos parâmetros viscoelásticos	40
4.2.1 Influência do β	45
4.2.2 Influência da Tensão Interfacial.....	46

4.2.3 <i>Influência da Razão de Viscosidade</i>	47
4.2.4 <i>Influência do Raio Volumétrico</i>	49
4.2.5 <i>Influência da Fração Volumétrica</i>	50
4.2.6 <i>Resumo da influência dos parâmetros de emulsão</i>	51
4.3 Resultados e Discussão	54
4.3.1 <i>Ensaaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes</i>	54
4.3.1.1 <i>Estudo do Efeito da Razão de Viscosidade</i>	54
4.3.1.2 <i>Estudo do Efeito da Composição</i>	59
4.3.1.3 <i>Estudo da Adição do Compatibilizante P(S-co-MMA) e P(S-b-MMA)</i>	64
CAPÍTULO 5: VISCOELASTICIDADE NÃO LINEAR	81
5.1 Generalidades	81
5.2 Resultados e Discussão	93
5.2.1 <i>Ensaaios de relaxação de tensão</i>	93
5.2.1.1 <i>Estudo do Efeito da Razão de Viscosidade</i>	96
5.2.1.2 <i>Estudo do Efeito da Composição</i>	100
5.2.1.3 <i>Estudo do Efeito da Adição do Compatibilizante P(S-co-MMA)</i>	104
CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES	116
CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE 1	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aspectos básicos do sistema de evolução de morfologia	10
Figura 2: Varredura de tensão de cisalhamento em função do tempo.....	12
Figura 3: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) na região de viscoelasticidade linear da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (90/10) e com adição de 8% de P(S- <i>co</i> -MMA) à 200 °C	13
Figura 4: Módulo de perda ($G''(\omega)$) na região de viscoelasticidade linear da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (90/10) e com adição de 8% de P(S- <i>co</i> -MMA) à 200 °C	13
Figura 5: Representação da varredura de tensão de cisalhamento em função do tempo	16
Figura 6: Ensaio de relaxação de tensão.....	17
Figura 7: Morfologia típica da mistura polimérica PMMA/PS (90/10) sem adição de agente compatibilizante.	19
Figura 8: Morfologia típica da mistura polimérica PMMA/PS (90/10) com adição de 8% de P(S- <i>co</i> -MMA) em massa (relação à fase dispersa).....	19
Figura 9: Módulos dinâmicos em função da frequência do PS ₁ com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa) a 200 °C.....	23
Figura 10: Módulos dinâmicos em função da frequência da mistura polimérica de PMMA/PS com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa) a 200 °C	24
Figura 11: Espectro de relaxação ponderado PS com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] a 200 °C.....	24
Figura 12: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS (80/20) com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 200 °C.....	25

Figura 13: Morfologia típica da mistura polimérica PMMA/PS (80/20) sem adição de agente compatibilizante. (a) Morfologia Inicial, (b) Morfologia após ensaio de COPA utilizando geometria de cone-placa.	27
Figura 14: Representação esquemática dos fenômenos interfaciais durante um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes.	31
Figura 15: Espectros de relaxação de misturas compatibilizadas: a) P(S- <i>b</i> -MMA) e b) P(CHMA- <i>b</i> -MMA) apresentando quatros picos característicos obtidos por Riemann <i>et al.</i> ^[21]	32
Figura 16: Módulos dinâmicos ($G'(\omega)$ e $G''(\omega)$) vs frequência do modelo de Palierne ^[2] com o previsto pela simulação. Parâmetros utilizados: $\eta m = \eta d = 106 Pa.s$, $\lambda m = \lambda d = 0.1s$, $Rv = 1 \mu m$, $\Gamma = 10 mN/m$ e $\phi = 0,1$	42
Figura 17: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de β_{20}	43
Figura 18: Espectro de relaxação obtidos a partir da simulação teórica. Comparação dos tempos de relaxação entre a simulação teórica, dados reportados por Riemann <i>et al.</i> ^[21] e com a equações de Jacobs <i>et al.</i> ^[4] . Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3]	44
Figura 19: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de β_{20}	46
Figura 20: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de tensão interfacial (Γ). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005 mN/m$	47
Figura 21: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de razão de viscosidade K_1 (η_m constante). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005 mN/m$	48
Figura 22: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de razão de viscosidade K_1 (η_d constante). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005 mN/m$	49
Figura 23: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de raios volumétricos (R_v). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005 mN/m$	50

Figura 24: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de fração volumétrica (Φ). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005$ mN/m	51
Figura 25: Tempos de relaxação da gota da fase dispersa, τ_F , em função das variáveis da simulação	52
Figura 26: Tempos de relaxação do compatibilizante, τ_β , em função das variáveis da simulação	53
Figura 27: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS na temperatura de 200 °C.....	55
Figura 28: Módulo de perda ($G''(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS na temperatura de 200 °C	55
Figura 29: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS a 220 °C	56
Figura 30: Módulo de perda ($G''(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS na temperatura de 220 °C	56
Figura 31: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 200 °C.....	57
Figura 32: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 220 °C.....	58
Figura 33: Módulos dinâmicos em função da concentração da mistura de PMMA/PS ₁ na temperatura de 200 °C.....	60
Figura 34: Módulos dinâmicos em função da concentração da mistura de PMMA/PS ₁ na temperatura de 220 °C.....	61
Figura 35: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 200 °C.....	62
Figura 36: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 220 °C	63

Figura 37: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da concentração de P(S- <i>co</i> -MMA) para a mistura de PMMA/PS ₁ (90/10) a 200 °C.....	64
Figura 38: Módulo de perda ($G''(\omega)$) em função da concentração de P(S- <i>co</i> -MMA) para a mistura de PMMA/PS ₁ (90/10) a 200 °C	65
Figura 39: Viscosidade de cisalhamento zero em função da concentração de P(S- <i>co</i> -MMA) para a mistura de PMMA/PS ₁ (90/10) a 200 °C.....	65
Figura 40: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (80/20) com adição de P(s- <i>co</i> -MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 200 °C.....	67
Figura 41: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (90/10) com adição de P(S- <i>co</i> -MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 220 °C.....	67
Figura 42: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (90/10) com adição de P(S- <i>b</i> -MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 220 °C	68
Figura 43: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS ₁ (80/20) com o previsto pelo modelo teórico de Palierne Simplificado, na temperatura de 200 °C	74
Figura 44: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS ₁ (80/20) com o previsto pelo modelo teórico de Bousmina ^[1] , na temperatura de 200 °C	74
Figura 45: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS ₁ /P(S- <i>co</i> -MMA) (80/20/8) com o previsto pelo modelo teórico de Bousmina ^[1] , na temperatura de 200 °C	75
Figura 46: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS ₁ /P(S- <i>co</i> -MMA) (80/20/10) com o previsto pelo modelo teórico de Bousmina ^[1] , na temperatura de 200 °C.....	76
Figura 47: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS ₁ /P(S- <i>co</i> -MMA) (80/20/10) com o previsto pelo modelo teórico de Palierne Simplificado, na temperatura de 200 °C.....	76

Figura 48: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS ₁ /P(S- <i>co</i> -MMA) (80/20/10) com o previsto pelo modelo teórico de Palierne Simplificado, na temperatura de 200 °C.....	78
Figura 49: Quebra de uma gota Newtoniana em fluxos elongacionais e de cisalhamento simples ^[15]	83
Figura 50: Representação esquemática dos dois tipos de repulsão de gotas da fase dispersa ^[44]	85
Figura 51: Equipamento de visualização da morfologia sob fluxo de deformação controlado, desenvolvido por Yamane <i>et al.</i> ^[50]	86
Figura 52: Evolução de morfologia de uma gota sob altos fluxos de cisalhamento ^[50] . Top=Vista Superior e Side=Vista Lateral.....	87
Figura 53: Evolução de morfologia de duas gotas após ensaio de relaxação de tensão ^[77] : a) antes da aplicação da deformação, b) t=0 s, c) t=45 s, d) t=90 s, e) t=180s, f) 360s, g) 1.200s. Vista lateral.....	88
Figura 54: Módulo de relaxação de tensão $G(t, \gamma)$ submetidos a várias deformações ^[38] ..	90
Figura 55: Módulo de relaxação de tensão $G(t, \gamma)$ das fases puras, da blenda PMMA/PS com e sem adição de compatibilizante. Morfologia obtida para a concentração de 0,25% de P(S- <i>b</i> -MMA) obtidos por Mechbal e Bousmina ^[75]	92
Figura 56: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS ₁ (80/20), na temperatura de 200 °C.....	94
Figura 57: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS ₁ (80/20), na temperatura de 220 °C.....	95
Figura 58: Comprimento e inclinação do platô da mistura PMMA/PS ₁ (80/20) na temperatura de 220 °C.....	96
Figura 59: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS e dos materiais puros, a temperatura de 200 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear.....	97

Figura 60: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS e dos materiais puros, a temperatura de 220 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear.....	97
Figura 61: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS à diferentes razões de viscosidade. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 200 °C.....	98
Figura 62: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS à diferentes razões de viscosidade. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] na temperatura de 220 °C.....	99
Figura 63: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS ₁ na temperatura de 200 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear	100
Figura 64: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS ₁ na temperatura de 220 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear	101
Figura 65: Comprimento e inclinação do platô da mistura PMMA/PS ₁ na temperatura de 220 °C	102
Figura 66: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] a temperatura de 200 °C	103
Figura 67: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] a temperatura de 220 °C	103
Figura 68: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS ₁ (80/20) e adicionadas concentrações de P(S- <i>co</i> -MMA) na temperatura de 200 °C. Região de viscoelasticidade linear	105
Figura 69: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS ₁ (80/20) e adicionadas concentrações de P(S- <i>co</i> -MMA) na temperatura de 200 °C. Região de viscoelasticidade não linear.....	106
Figura 70: Comprimento e inclinação do platô da mistura PMMA/PS ₁ em diferentes concentrações de P(S- <i>co</i> -MMA) na temperatura de 200 °C	108

Figura 71: Morfologia e histograma da mistura PMMA/PS ₁ em diferentes concentrações de P(S- <i>co</i> -MMA) na temperatura de 200 °C, após ensaios de relaxação de tensão ^[81]	109
Figura 72: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (80/20) em concentrações de P(S- <i>co</i> -MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] a temperatura de 200 °C.....	110
Figura 73: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS ₁ (90/10) em concentrações de P(S- <i>co</i> -MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese ^[3] a temperatura de 200 °C.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais utilizados neste trabalho.	7
Tabela 2: Composições, concentração de P(S- <i>co</i> -MMA) (% em relação a massa da fase dispersa) e razões de viscosidades (K) à 200 °C e 220 °C.....	8
Tabela 3: Valores das tensões para os materiais e misturas poliméricas	15
Tabela 4: Análise quantitativa da morfologia das misturas poliméricas obtidas neste trabalho.....	20
Tabela 5: Valores de viscosidade de cisalhamento zero das misturas poliméricas obtidas neste trabalho.....	22
Tabela 6: Valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA e de relaxação de tensão para a mistura polimérica de PMMA/PS ₁	26
Tabela 7: Parâmetros utilizados nas simulações teóricas.....	45
Tabela 8: Influência dos parâmetros da equação de Palierne ^[2] e Jacobs <i>et al.</i> ^[4] no comportamento do platô secundário e nos tempos de relaxação	53
Tabela 9: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS à diferentes razões de viscosidade	58
Tabela 10: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS ₁ à diferentes concentrações	63
Tabela 11: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS ₁ à diferentes concentrações de compatibilizante adicionados a blenda polimérica.....	69
Tabela 12: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS ₁ à diferentes concentrações do compatibilizante P(S- <i>co</i> -MMA), valores de tensão interfacial, β e tempos de relaxação teóricos.	71
Tabela 13: Valores de tensão interfacial obtidos pelos modelos de Bousmina ^[1] , Palierne ^[72] e pelas equações de Jacobs ^[4] , a temperatura de 200 °C e 220 °C....	79
Tabela 14: Valores de tensão interfacial obtidos pelas equações de Jacobs ^[4] , a temperatura 220 °C.	80

Tabela 15: Valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA e relaxação de tensão para a mistura polimérica de PMMA/PS.	99
Tabela 16: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS ₁ à diferentes concentrações de compatibilizante adicionados a blenda polimérica.	112

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

D	Diâmetro das gotas da fase dispersa
d_v	Diâmetro volumétrico médio
$G(t,\gamma)$	Módulo de relaxação
$G(t)$	Módulo de relaxação linear
G^*	Módulo de cisalhamento complexo
G_m^*	Módulo de cisalhamento complexo da matriz
G_d^*	Módulo de cisalhamento complexo da fase dispersa
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
G'_d	Módulo de armazenamento da fase dispersa
G''_d	Módulo de perda da fase dispersa
G'_m	Módulo de armazenamento da matriz
G	Módulo de relaxação
G''_m	Módulo de perda da matriz
h_o	Distância mínima entre gotas (coalescência)
h	Distância entre placas
$h(\gamma), h(I_1, I_2)$	Função amortecimento
$H(\lambda)$	Espectro de relaxação
i	Número imaginário
K	Razão de viscosidades
$\bar{M}_n$	Massa molecular média em número
$\bar{M}_w$	Massa molecular média ponderada
n	Número total de gotas da fase dispersa
R_v	Raio volumétrico médio
R	Raio da gota
R_n	Raio médio
SI	Saturação da interface
T	Temperatura
t	Tempo
V	Volume

Γ	Tensão interfacial
β'	Módulo de dilatação interfacial complexo
β''	Módulo de cisalhamento interfacial complexo
β_{20}	Módulo interfacial
τ	Tempo de relaxação
τ_k	Tempo de separabilidade
τ_β	Tempo de relaxação do compatibilizante
$\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{21}, \tau_{22}$	Tempos de relaxação auxiliares
τ_F	Tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa
γ	Deformação
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação (cisalhamento)
ω	Frequência
η^*	Viscosidade complexa
η_d	Viscosidade da fase dispersa
η_m	Viscosidade da matriz
η_o	Viscosidade de cisalhamento zero
σ	Tensão de cisalhamento
ϕ	Fração volumétrica da fase dispersa
σ_{ij}	Tensor de tensão
$\sigma_{ij}^{interface}$	Contribuição da interface
β_{ij}	Tensor dinâmico e não isotrópico da interface
EVOH	Copolímero de etileno e álcool vinílico
COPA	Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes
PA	Poliamida 6,6
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PI	Poliisopreno
PP	Polipropileno
PIB	Poliisobuteno
PMMA	Poli(metacrilato de metila)

PS	Poliestireno
P(CHMA- <i>b</i> -MMA)	Poli(ciclohexil metila- <i>b</i> -metacrilato de metila)
P(S- <i>b</i> -MMA)	Poli(estireno- <i>b</i> -metacrilato de metila)
P(S- <i>co</i> -MMA)	Poli(estireno- <i>co</i> -metacrilato de metila)
SEBS	Copolímero tri-bloco linear (estireno-etileno/butileno-estireno)

Capítulo 1: Introdução

1.1 Generalidades

Atualmente, misturas poliméricas são muito importantes economicamente, sendo empregadas em um grande campo de aplicações, especialmente nas indústrias de embalagens, automobilísticas, aeronáuticas e de bens de consumo em geral (eletroeletrônicas, utensílios em geral, etc). Elas são obtidas através da mistura de dois ou mais polímeros, resultando em um material que conjuga as propriedades funcionais de seus componentes.

As misturas poliméricas podem ser formadas por polímeros miscíveis ou imiscíveis, resultando nas chamadas (por abuso no linguajar) blendas miscíveis ou imiscíveis. As misturas miscíveis apresentam uma homogeneidade devido à afinidade química entre seus componentes^[5]. Pode-se dizer que uma mistura polimérica é miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente, e não há qualquer segregação entre as moléculas (separação de fases)^[6]. Termodinamicamente, misturas poliméricas miscíveis são associadas a um valor negativo de energia livre de mistura: $\Delta G_m \cong \Delta H_m < 0$ ^[5]. As misturas poliméricas imiscíveis, que representam a maioria das misturas, são materiais multifásicos que possuem uma morfologia com fases distintas. As morfologias desses materiais podem ser de dispersões de gotas, bastonetes ou ainda, contínuas.

As propriedades funcionais das misturas poliméricas imiscíveis podem ser definidas pela qualidade da morfologia da mesma. Por sua vez, a morfologia depende do tipo de processamento empregado para a obtenção da mistura de polímeros, das propriedades termodinâmicas e reológicas dos polímeros que formam a mistura, além da composição da mistura^[7]. Maiores detalhes sobre os fatores que influenciam na morfologia de uma mistura polimérica podem ser obtidos em ^[8-13].

Em alguns casos, as misturas poliméricas formadas de polímeros imiscíveis podem apresentar uma morfologia não uniforme e de fraca adesão entre os componentes, resultando num material com propriedades de engenharia inadequadas. Objetivando remediar este problema é possível compatibilizar a blenda polimérica. Os métodos mais utilizados na compatibilização de misturas poliméricas consistem: 1) na adição de um copolímero em bloco ou enxertado na mistura, e 2) na funcionalização^[14]. Os copolímeros em bloco ou enxertados adicionados à mistura atuam na interface, devido à interação de alguma unidade monomérica do copolímero/compatibilizante com um dos componentes da mistura. A funcionalização consiste na modificação química de um dos componentes. Através de uma reação química que acontece na interface, os polímeros inicialmente não compatíveis tornam-se compatíveis. A adição do agente compatibilizante na mistura polimérica provoca uma melhora na adesão entre os componentes, diminuição do tamanho da fase dispersa, boa estabilidade da morfologia (redução da coalescência das partículas da fase dispersa), melhora na adesão da interface (melhora das propriedades mecânicas) e a diminuição da tensão interfacial^[10, 15-19]. Este tipo clássico de compatibilização é uma prática rotineira, principalmente em setores industriais.

A morfologia final da mistura polimérica depende também da sua evolução, durante o processamento, quando é submetida a vários fluxos de cisalhamento e/ou extensão. Esta evolução pode ser estudada através do estudo reológico da blenda polimérica, que pode ser dividido em dois regimes: o regime de viscoelasticidade linear e o regime de viscoelasticidade não-linear. O regime de viscoelasticidade linear corresponde a situações onde as deformações lentas e muito pequenas, resultam numa leve perturbação do estado de equilíbrio mecânico das moléculas. O estudo do comportamento reológico de um material polimérico, no regime de viscoelasticidade linear, pode ser utilizado, por exemplo, para a caracterização de algumas propriedades intrínsecas dos polímeros, como a massa molecular de um polímero puro, e a tensão interfacial em blendas poliméricas. Já no regime de viscoelasticidade não linear, no qual as

deformações são rápidas e de grande magnitude, corresponde a situações encontradas, por exemplo, durante o processamento de materiais poliméricos.

No caso de blendas poliméricas, a resposta reológica da mistura polimérica, no regime de viscoelasticidade linear, é resultado não só da natureza viscoelástica das fases, mas também do estado de equilíbrio da morfologia da mistura polimérica. Já no caso do regime de viscoelasticidade não linear, a resposta reológica pode ser relacionada com a evolução da morfologia quando submetida a um intenso fluxo de deformação.

No regime de viscoelasticidade linear, a maioria dos estudos é realizada a partir da resposta reológica de uma mistura polimérica sob cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA)^[4, 9-11, 20, 21]. Ensaio de COPA se encontram no regime de viscoelasticidade linear e, portanto, não alteram a morfologia da mistura polimérica^[22-24]. Utilizando-se equações constitutivas, como aquelas desenvolvidas por Paliarne^[2] e Bousmina^[1], que relacionam a resposta reológica de misturas poliméricas (resposta dinâmica) com a morfologia e composição, é possível determinar a tensão interfacial entre os componentes da mistura^[7-10], caso a morfologia já esteja caracterizada, ou quantificar a morfologia, caso a tensão interfacial já esteja determinada. Já tem sido comprovado que as teorias para a previsão do comportamento reológico de uma blenda polimérica, no regime de viscoelasticidade linear, são adequadas. Entretanto, no caso de misturas poliméricas compatibilizadas ainda existe muita controvérsia sobre a possível aplicação desses modelos^[4, 13, 21].

No regime de viscoelasticidade não-linear, as misturas poliméricas são submetidas a deformações rápidas e grandes. A resposta reológica é dada em função não só apenas das duas fases, mas também da morfologia e da sua evolução. Estas respostas, chamadas de não-lineares, são um reflexo da mudança da morfologia da mistura durante o fluxo de cisalhamento. Um dos ensaios que pode ser utilizado para avaliar o comportamento reológico de materiais poliméricos, no regime de VEL, é o ensaio de relaxação de tensão. Este consiste na aplicação de uma deformação constante e da monitoração da tensão

resultante, em função do tempo. Este tipo de ensaio pode ser muito interessante para o estudo da evolução da morfologia em blendas poliméricas, se as amplitudes de deformação forem acima de um certo valor, correspondente ao regime de viscoelasticidade não linear. Abaixo deste valor, os ensaios de relaxação de tensão podem ser utilizados na caracterização reológica no regime de viscoelasticidade linear.

Devido às dificuldades inerentes ao regime não linear, o estudo da viscoelasticidade não linear em misturas poliméricas é assunto de muitos estudos teóricos^[25-32] e experimentais^[33-39]. Os resultados experimentais obtidos até o presente momento ainda são muito conflitantes e poucos estudos foram realizados em sistemas compatibilizados^[21, 36-40].

Neste trabalho, o comportamento reológico da mistura polimérica imiscível de PMMA/PS, compatibilizada ou não, foi estudado nos regimes de viscoelasticidade linear e não linear, com o objetivo de trazer informações sobre o efeito da concentração, da razão de viscosidade e da adição do compatibilizante no comportamento reológico das misturas poliméricas.

Os polímeros PMMA e PS foram escolhidos para este trabalho pelo fato destes serem imiscíveis termodinamicamente, de fácil obtenção e processamento, permitirem uma dissolução seletiva das fases (facilitando o estudo da morfologia) e serem muito utilizados em estudos para o entendimento reológico de misturas compatibilizadas ou não compatibilizadas^[47].

A seguir serão apresentados os objetivos deste trabalho.

1.2 Objetivos do Trabalho

Os principais objetivos deste trabalho foram: estudo dos efeitos da concentração, da razão de viscosidade e da adição dos agentes compatibilizantes

P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA) no comportamento reológico da mistura polimérica PMMA/PS, nos regimes de Viscoelasticidade Linear e Não Linear.

1.3 Organização do Trabalho

Após a apresentação das Generalidades, o trabalho será apresentado da seguinte maneira: no Capítulo 2. **Experimental**, os materiais, equipamentos e testes utilizados são descritos. Os resultados da caracterização morfológica, determinação da região de viscoelasticidade linear e os valores das viscosidades de cisalhamento zero, necessários para a comparação entre os dados experimentais e os modelos teóricos, são apresentados no Capítulo 3. **Caracterização Morfológica, Viscosidade de Cisalhamento Zero e Colocação de Problema**. Os Capítulos 4. **Viscoelasticidade Linear** e 5. **Viscoelasticidade Não Linear** apresentam uma revisão bibliográfica sobre o comportamento reológico de blendas poliméricas nestes regimes e os resultados teóricos e experimentais deste trabalho. O Capítulo 6. **Conclusões** apresenta as principais conclusões obtidas neste trabalho. No Capítulo 7. **Sugestões para Trabalhos Futuros** são apresentados alguns temas que podem tomar como ponto de partida os resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo 2: Parte Experimental

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os métodos de análise e o processamento, utilizados neste trabalho. Os equipamentos utilizados na obtenção das misturas e os dados reológicos também serão apresentados, bem como todos os procedimentos experimentais realizados em todas as análises.

2.1 Materiais utilizados

Os polímeros utilizados neste trabalho foram o Poliestireno (PS) e o Poli(metacrilato de metila) (PMMA). Devido à utilização de dois diferentes tipos de Poliestireno, N1841 e 168N, será adotado neste trabalho uma nomenclatura mais simples para a identificação destes materiais. O Poliestireno PS N1841 receberá a nomenclatura de PS₁ e o Poliestireno PS 168N receberá a nomenclatura de PS₂.

O agente compatibilizante estatístico foi sintetizado no Instituto de Química em colaboração com a Prof.^a Dr.^a Denise Siqueira Petri, utilizando o método de polimerização em cadeia via radicais livres, maiores detalhes sobre a síntese do compatibilizante podem ser obtidos no trabalho de Márcio Yee^[48].

O copolímero em bloco foi sintetizado na FAENQUIL, Lorena – SP, em colaboração com o Prof. Dr. Amilton M. dos Santos e pela Dra. Marli L. T. de Sordi, utilizando a técnica de polimerização radicalar controlada ATRP (polimerização radicalar por transferência atômica). No Apêndice 1 são apresentados, uma breve descrição da técnica utilizada e os resultados da caracterização do copolímero em bloco utilizado neste trabalho. As propriedades dos materiais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Materiais utilizados neste trabalho.

Polímero/ Compatibilizante	Especifi- cação do Fabricante	Índice de fluidez	$\bar{M}_w$ (g.mol ⁻¹)	$\bar{M}_n$ (g.mol ⁻¹)	% Sty	% MMA	Fabri- cante
Poliestireno (PS ₁)	PS N1841	10,4 (200 °C)	198.000	87.000	100	0	InNova
Poliestireno (PS ₂)	PS 168N	-	265.600	131.900	100	0	Basf
Poli (metacrilato de metila)	PMMA DHAF	13,0 (230 °C)	65.000	31.000	0	100	Metacril
P (S- <i>co</i> -MMA)	-	-	207.000	66.500	50	50	-
P (S- <i>b</i> -MMA)	-	-	32.000	23.200	50	50	-

2.2 Composição e Obtenção das misturas poliméricas

2.2.1 Composição das Misturas Poliméricas

A Tabela 2 apresenta as diferentes composições e razões de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS com ou sem compatibilizante, obtidas neste trabalho. As composições 90/10₍₂₎ e 10/90₍₂₎ foram obtidas com o PS₂ para um estudo mais aprofundado do efeito da razão de viscosidade (K) no comportamento reológico de viscoelasticidade linear e não linear. As concentrações de P(S-*co*-MMA) foram variadas entre 0 e 20%, em relação à massa da fase dispersa (PS), para todas as concentrações da mistura de PMMA/PS₁. As razões de viscosidade das blendas compatibilizadas foram as mesmas das amostras sem adição de compatibilizante. O agente compatibilizante em bloco (P(S-*b*-MMA)) foi adicionado apenas na blenda polimérica PMMA/PS₁ na composição 90/10 e sua adição variou de 0,1 a 4,0 % (em relação à massa da fase dispersa).

Tabela 2: Composições, concentração de P(S-*co*-MMA) (% em relação a massa da fase dispersa) e razões de viscosidades (K) a 200 °C e 220 °C

Composições	% de P(S- <i>co</i> -MMA)	K (200 °C)	K (220 °C)
70/30	0	0,13	0,29
80/20	0	0,13	0,29
	0,25 a 20,0	0,13	0,29
85/15	0	0,13	0,29
	8 e 10	0,13	-
90/10	0	0,13	0,29
	0,25 a 20,0	0,13	0,29
95/05	0	0,13	0,29
	8 e 10	0,13	-
10/90	0	7,5	3,35
90/10 ₍₂₎	0	1,15	0,42
10/90 ₍₂₎	0	0,87	2,35

2.2.2 Obtenção das Misturas Poliméricas

As misturas poliméricas de PMMA/PS foram obtidas no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Foi utilizado o equipamento PolyLab 900/ Rheomix 600p acoplado a um misturador interno da marca Haake.

Os materiais puros (PMMA e PS) foram secos numa estufa a vácuo por 12 horas à temperatura de 60 °C para depois serem processados. Todas as misturas poliméricas foram processadas na temperatura de 200 °C, velocidade de rotação de 50 rpm, durante 7 minutos (a fase dispersa foi processada anteriormente, junto com o compatibilizante por um tempo de 5 minutos para melhor homogeneização dos mesmos).

Após o processamento, a câmara do misturador foi aberta e a mistura polimérica retirada com o auxílio de uma espátula de latão, a mistura fundida foi

levemente pressionada em dois filmes de PET para facilitar o manuseio e, então, resfriada em água.

2.2.3 Prensagem das amostras

Após o resfriamento, as amostras (PMMA, PS e as misturas poliméricas) foram imersas em nitrogênio líquido para se congelar a morfologia e moídas. Em seguida, as misturas foram secas por 24 horas à temperatura de 60 °C em atmosfera de vácuo (constante) e prensadas numa prensa uniaxial do Laboratório Processamento de Materiais Poliméricos, Poli – USP, na forma de discos (25 x 1,5 mm). A temperatura e pressão foram de 200 °C e 180 kgf/cm², respectivamente. O tempo de prensagem foi de 10 minutos.

2.2.4 Caracterização morfológica

As misturas poliméricas foram preparadas conforme item anterior e fraturadas em nitrogênio líquido.

Para a caracterização morfológica, as misturas poliméricas foram inicialmente submetidas à dissolução da fase dispersa com ciclohexano (seletivo ao PS) por 12 horas, sob agitação contínua e à temperatura ambiente. A limpeza da amostra foi realizada utilizando-se um limpador de banho ultra-sônico. Após este processo, as amostras foram preparadas para o recobrimento da superfície com ouro, utilizando um *sputter coater*, marca *Balzers*, modelo SCD-50, para uma melhor condutividade elétrica das amostras.

A morfologia foi então caracterizada através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com elétrons secundários, utilizando o equipamento: Marca “Philips”, modelo XL 30, tensão de 15 kV, distância de trabalho de 10 mm, localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT).

A determinação do tamanho das fases foi realizada nas imagens obtidas por MEV utilizando-se dois *softwares*: Carl Zeiss Vision KS-300 e o Image Pro Plus (v.4.5.0.29). Após a determinação das dimensões das gotas da fase dispersa, foi aplicada a correção de Saltikov^[49], de forma a considerar o fato de que a superfície da fratura pode ter cortado as gotas em posições diferentes que a de maior diâmetro. A partir dos dados corrigidos por Saltikov^[49], os valores do raio volumétrico médio ($\overline{R_v}$) e do raio numérico médio ($\overline{R_m}$) foram obtidos. Maiores detalhes sobre a metodologia utilizada na determinação da morfologia para misturas poliméricas de PMMA/PS podem ser obtidos no trabalho^[48].

Os resultados da observação sobre a evolução da morfologia durante ensaios de relaxação de tensão foram reportados nesta tese para uma melhor discussão dos resultados reológicos. Esses resultados foram obtidos por outros pesquisadores do grupo de pesquisa, coordenado pela Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette. Os resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 5. Para este propósito um equipamento montado no laboratório, similar ao descrito por Yamane *et al.*^[50] foi utilizado. A Figura 1 mostra os aspectos básicos do equipamento recentemente montado. O equipamento consiste em duas placas de vidro paralelas, formando um sanduíche da amostra, a temperatura de 200 °C e 220 °C. A deformação de cisalhamento é gerada a partir da movimentação de uma das placas, onde a amostra é rapidamente deformada. O comprimento e o deslocamento de uma das placas são fatores relacionados à deformação e à taxa de deformação.

Figura 1: Aspectos básicos do sistema de evolução de morfologia.

Após a deformação, as duas placas de vidro contendo a amostra deformada, foram instantaneamente retiradas do local de aquecimento e colocadas num banho de água para a preservação da morfologia que foi, posteriormente, analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV), como descrito acima.

2.3 Medidas Reológicas

2.3.1 *Viscoelasticidade Linear*

As caracterizações reológicas no regime de viscoelasticidade linear dos materiais utilizados neste estudo foram realizadas com a utilização de dois reômetros rotacionais de tensão controlada *Rheometric Scientific* SR-5000 e *Anton Paar* MCR 501, utilizando a geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância entre as placas de 0,900 mm e temperaturas de 200 °C e 220 °C. Foram realizados ensaios de varredura de tempo, avaliação da região de viscoelasticidade linear, ensaios oscilatórios de pequenas amplitudes (COPA). A seguir, cada um destes testes é descrito.

2.3.1.1 *Ensaio de Varredura de Tempo*

Os ensaios de varredura de tempo tem como objetivo verificar a estabilidade térmica dos materiais durante ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. O teste consiste na aplicação de uma tensão de cisalhamento oscilatória de amplitude (σ) e frequência (ω) fixas a uma determinada temperatura. A viscosidade complexa (η^*) da amostra é monitorada durante todo ensaio. Acentuadas quedas da viscosidade complexa (η^*) representam degradação do material.

As condições utilizadas nos ensaios de varredura de tempo para a mistura PMMA/PS (90/10) foram: tensão (500 Pa), frequência (1 rad/s), duração de ensaio (3,5 horas) e temperatura (200 °C).

Os resultados indicaram que ensaios reológicos com duração de 4 horas podem ser realizados com a mistura polimérica de PMMA/PS, já que a variação da viscosidade foi de 10% para até 4 horas de ensaios. Maiores detalhes podem ser obtidos no trabalho^[48].

2.3.1.2 Ensaios de Varredura de Tensão

A determinação da região de viscoelasticidade linear tem como objetivo, definir as faixas de tensão de cisalhamento (reômetro de tensão controlada) numa frequência fixa, nas quais os polímeros possuem um comportamento que corresponde à viscoelasticidade linear.

A região de viscoelasticidade linear dos polímeros se caracteriza pelo comportamento independente dos módulos dinâmicos de perda (G'') e de armazenamento (G') em relação à tensão de cisalhamento (σ) ou deformação imposta ao polímero (γ), quando estes polímeros são solicitados mecanicamente em fluxos de cisalhamento oscilatório de baixas amplitudes. A Figura 2 mostra uma representação da varredura de tensão de cisalhamento e de deformação em relação à frequência na qual a amostra é submetida, quando é realizado um teste de determinação de região de viscoelasticidade linear. As regiões de viscoelasticidade linear com relação à tensão de cisalhamento foram determinadas para duas frequências (0,1 e 100 rad/s).

Figura 2: Varredura de tensão de cisalhamento em função do tempo

As Figuras 3 e 4 apresentam os módulos de armazenamento ($G'(\omega)$) e de perda ($G''(\omega)$) na região de VEL para a mistura PMMA/PS (90/10) compatibilizadas ou não obtidas a 200 °C.

Figura 3: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) na região de viscoelasticidade linear da mistura polimérica PMMA/PS₁ (90/10) e com adição de 8% de P(S-co-MMA) a 200 °C

Figura 4: Módulo de perda ($G''(\omega)$) na região de viscoelasticidade linear da mistura polimérica PMMA/PS₁ (90/10) e com adição de 8% de P(S-co-MMA) a 200 °C

Pode-se observar que o comportamento de viscoelasticidade linear foi obtido quando os módulos dinâmicos de armazenamento ($G'(\omega)$) e de perda ($G''(\omega)$) são independentes da tensão aplicada. Observando-se os resultados

obtidos das amostras com e sem adição de P(S-*co*-MMA), pode-se concluir que a adição do compatibilizante não alterou significativamente a região de viscoelasticidade linear. Resultados similares foram obtidos para a mistura polimérica de PMMA/PS₁ com a adição do copolímero P(S-*b*-MMA). Os resultados do comportamento reológico de viscoelasticidade linear para as amostras compatibilizadas com o P(S-*b*-MMA) foram obtidas com o reômetro rotacional de tensão controlada MCR 501 e seus resultados corroboraram com os obtidos pelo reômetro rotacional SR-5000. Deste modo, os valores de tensão obtidos para os ensaios de COPA para as amostras compatibilizadas foram os mesmos das amostras sem adição de compatibilizante. A Tabela 3 apresenta as tensões e deformações utilizadas para todos os materiais puros e misturas poliméricas estudadas neste trabalho, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, respectivamente.

Tabela 3: Valores das tensões para os materiais e misturas poliméricas

Material/Composição da Mistura	Tensão (Pa) – 200 °C	Tensão (Pa) – 220 °C
PMMA	750	200
PS ₁	150	100
PS ₂	700	400
70/30	-	200
80/20	750	250
85/15	600	-
90/10	500	300
95/5	500	-
10/90	300	150
90/10 ₍₂₎	1.200	450
10/90 ₍₂₎	700	450

Pode-se observar que, os valores de tensão, para a região de viscoelasticidade linear, são apresentados apenas para o PS₁ e PMMA/PS₁ (80/20), pois os mesmos foram utilizados para o estudo da diferença entre o comportamento reológico das geometrias de placas paralelas e cone-placa, que será apresentada no Capítulo 3.

2.3.1.3 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes

O ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes tem como objetivo, avaliar a viscosidade de cisalhamento zero dos polímeros puros e dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') das misturas poliméricas (os quais serão utilizados para a determinação da tensão interfacial) em função da frequência. Os ensaios de cisalhamento oscilatório segmentados têm como principais características:

- O auto-ajuste da tensão/deformação não é utilizado;

- A varredura de frequência foi subdividida em duas regiões: altas frequências (300 a 0,1 rad/s) e baixas frequências (0,1 a 0,01 rad/s), sendo que para cada região, a tensão/deformação de cisalhamento aplicada corresponde a região de viscoelasticidade linear que foi aplicada;

Neste tipo de ensaio, a tensão/deformação utilizada que corresponde ao regime de viscoelasticidade linear (na frequência de 0,1 e de 300 rad/s) foi determinada no ensaio anterior. Devido aos ensaios de varredura de tensão/deformação apresentarem valores sobrepostos para a determinação da região de viscoelasticidade linear, foi utilizado um único valor para os ensaios de varredura de frequência, correspondentes aos apresentados na Tabela 3.

A Figura 5 mostra esquematicamente a aplicação da tensão/deformação de cisalhamento no ensaio de cisalhamento oscilatório segmentado neste estudo.

Figura 5: Representação da varredura de tensão de cisalhamento em função do tempo

2.3.2 Viscoelasticidade Não Linear

Os ensaios de viscoelasticidade não linear foram realizados no reômetro rotacional de deformação controlada modelo ARES-LSII, *TA Instruments*, utilizando a geometria de cone-placa de 25 mm de diâmetro, distância entre o cone e a placa de 0,056 mm, atmosfera de nitrogênio (N_2) e temperaturas de 200 °C e 220 °C. Foram realizados ensaios de relaxação de tensão (SR). A seguir, este teste é descrito brevemente.

Os ensaios de relaxação de tensão consistem na aplicação de uma deformação rápida e de amplitude constante (γ_0), na qual a tensão resultante é inferida em função do tempo. Esta deformação é gerada através de uma movimentação extremamente rápida da placa móvel até certa posição, correspondendo à deformação desejada. A principal grandeza obtida é o módulo de relaxação não linear, $G(t, \gamma)$, que está relacionado, neste caso, à morfologia das misturas poliméricas.

A Figura 6 apresenta uma representação típica de um polímero submetido a um ensaio de relaxação de tensão: (a) fluxo de deformação aplicado e (b) resposta do módulo de relaxação, $G(t, \gamma)$.

Figura 6: Ensaio de relaxação de tensão

Capítulo 3: Caracterização Morfológica, Viscosidade de Cisalhamento Zero e Colocação de problema

Neste capítulo serão mostrados os resultados da caracterização morfológica das misturas poliméricas de PMMA/PS e da viscosidade de cisalhamento zero dos materiais utilizados neste trabalho. A apresentação desses resultados em capítulo separado se deve ao fato que, os mesmos serão utilizados nos dois capítulos subseqüentes, viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não linear. Neste capítulo é apresentada também uma colocação de problema sobre o comportamento reológico com a utilização de diferentes geometrias no reômetro rotacional.

3.1 Morfologia da Mistura PMMA/PS, PMMA/PS/P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA)

Após o processamento, as misturas poliméricas apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas em uma matriz contínua. Este tipo de morfologia ocorreu em todas as composições da mistura e razões de viscosidade, com e sem adição de agentes compatibilizantes. As Figuras 7 e 8 apresentam um exemplo típico das morfologias obtidas. Neste caso, as micrografias mostram a mistura polimérica PMMA/PS na composição 90/10, sem a adição de compatibilizante e compatibilizada com o P(S-*co*-MMA), adicionado de 8% em massa (em relação à fase dispersa). A Tabela 4 apresenta os valores de R_v e R_v/R_n da fase dispersa para a mistura PMMA/PS com e sem adição de agentes compatibilizantes.

Figura 7: Morfologia típica da mistura polimérica PMMA/PS (90/10) sem adição de agente compatibilizante.

Figura 8: Morfologia típica da mistura polimérica PMMA/PS (90/10) com adição de 8% de P(S-co-MMA) em massa (relação à fase dispersa).

Tabela 4: Análise quantitativa da morfologia das misturas poliméricas obtidas neste trabalho.

Composição	K (200 °C)	% de Compat.	R_v (μm)	R_v/R_n	R_v (μm)	R_v/R_n
			P(S- <i>co</i> -MMA)		P(S- <i>b</i> -MMA)	
70/30	0,13	0	0,62	2,3	-	-
80/20	0,13	0	0,51	2,1	-	-
		0,25	0,50	1,7	-	-
		0,50	0,49	1,8	-	-
		1,0	0,47	1,80	-	-
		2,0	0,45	2,3	-	-
		4,0	0,42	2,2	-	-
85/15	0,13	8,0	0,38	2,3	-	-
		0	0,31	2,2	-	-
		8	0,195	2,5	-	-
		10	0,183	2,3	-	-
90/10	0,13	0	0,125	1,8	0,125	1,8
		0,1	-	-	0,122	2,1
		0,25	0,117	1,8	0,110	2,2
		0,5	0,109	1,8	0,088	1,8
		1,0	0,094	1,8	0,080	1,8
		2,0	0,083	1,9	-	-
		4,0	0,060	1,9	0,068	1,8
		8,0	0,050	1,8	-	-
		10,0	0,047	1,8	-	-
95/5	0,13	0	0,067	1,9	-	-
		8	0,035	2,2	-	-
		10	0,034	2,3	-	-
10/90	7,5	0	0,11	1,8	-	-
90/10 ₍₂₎	1,15	0	0,074	1,5	-	-
10/90 ₍₂₎	0,87	0	0,078	1,5	-	-

Observações: os itens sombreados em destaque foram apresentados no trabalho de mestrado de Márcio Yee^[48]; (2) referem-se à utilização do PSBasf de maior viscosidade de cisalhamento zero.

Pode-se observar que os valores da razão entre R_v/R_n não excederam o valor de 2,3, para a maioria das misturas. Este valor é uma condição necessária para a utilização do modelo de Palierne^[2] na obtenção da tensão interfacial entre os componentes da blenda polimérica, a partir do comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear. Pode-se observar nas Figuras 7 e 8 que a morfologia obtida, com a adição de compatibilizante, é mais uniforme em relação à morfologia da amostra sem adição de P(S-*co*-MMA). Pelos resultados obtidos é possível observar que os valores dos raios volumétricos diminuem com a diminuição da concentração da mistura polimérica^[8, 11, 51] e com o aumento da adição do compatibilizante^[8-10, 12, 13]. Isto indica, provavelmente, que tanto o P(S-*co*-MMA) quanto o P(S-*b*-MMA) possuem características de agente emulsificador para a mistura polimérica de PMMA/PS, pois o tamanho da partícula dispersa é reduzido quando são adicionados os agentes compatibilizantes na mistura polimérica. Pode-se observar também que os resultados dos raios volumétricos foram semelhantes para os dois diferentes tipos de compatibilizantes (P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA)). Provavelmente isto se deve ao fato do copolímero em bloco ter os seus blocos massas molar abaixo da massa molar de entrelaçamento.

3.2 Viscosidade de cisalhamento zero da mistura PMMA/PS, PMMA/PS/P(S-*co*-MMA) e PMMA/PS/P(S-*b*-MMA)

Os ensaios para a determinação da viscosidade de cisalhamento zero são necessários para a utilização dos modelos de viscoelasticidade linear e não linear. A partir dos ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, foram obtidos os módulos de armazenamento ($G'(\omega)$) e perda ($G''(\omega)$), sendo possível determinar a viscosidade de cisalhamento zero através do ajuste ao modelo matemático de Carreau^[52]. Na Tabela 5 são reportados os valores de viscosidade de cisalhamento zero das blendas poliméricas de PMMA/PS nas temperaturas de 200 °C e 220 °C.

Tabela 5: Valores de viscosidade de cisalhamento zero das misturas poliméricas obtidas neste trabalho.

Compo- sição	K (200 °C)	% de compatib.	η_0 (10 ⁴ Pa.s) (200 °C)	η_0 (10 ⁴ Pa.s) (220 °C)	η_0 (10 ⁴ Pa.s) (200 °C)	η_0 (10 ⁴ Pa.s) (220 °C)
			P(S- <i>co</i> -MMA)		P(S- <i>b</i> -MMA)	
70/30	0,13	0	-	0,60	-	-
80/20	0,13	0	2,46	0,56	-	-
		0,25	2,49	*	-	-
		0,50	2,50	*	-	-
		1,0	2,50	*	-	-
		2,0	2,56	*	-	-
		4,0	2,76	*	-	-
		8,0	2,94	*	-	-
85/15	0,13	0	2,29	-	-	-
		8	2,48	-	-	-
		10	2,56	-	-	-
90/10	0,13	0	2,24	0,49	2,24	0,49
		0,1	-	-	2,24	0,39
		0,25	2,24	0,48	2,28	0,40
		0,5	2,25	0,48	2,27	0,40
		1,0	2,25	0,48	2,23	0,40
		2,0	2,25	0,52	-	-
		4,0	2,28	0,55	2,40	0,42
		8,0	2,31	0,58	-	-
		10,0	2,44	-	-	-
95/5	0,13	0	2,17	-	-	-
		8	2,2	-	-	-
		10	2,2	-	-	-
10/90	7,5	0	0,59	0,19	-	-
90/10 ₍₂₎	1,15	0	2,4	0,50	-	-
10/90 ₍₂₎	0,87	0	2,5	0,58	-	-

Observações: os itens sombreados em destaque foram apresentados no trabalho de Márcio Yee^[48]; (2) referem-se a utilização do PSBASF de maior viscosidade de cisalhamento zero. *: não realizado até o momento.

3.3 Colocação de problema

As Figuras 9 e 10 apresentam os módulos dinâmicos ($G'(\omega)$) e ($G''(\omega)$) do Poliestireno (PS_1) e da mistura polimérica de PMMA/ PS_1 (80/20) na temperatura de 200 °C. Os ensaios reológicos foram realizados no reômetro de deformação ARES LS II e tensão controlada MCR 501, no regime de viscoelasticidade linear e foram utilizados dois diferentes tipos de geometrias de 25 mm de diâmetro, placas paralelas e cone-placa. A geometria cone-placa possui um ângulo de 0,04 rad e o espaçamento entre as geometrias foi de 0,056 mm. Pode ser observado que os módulos dinâmicos do PS_1 não apresentaram diferenças com o uso dos dois tipos de geometria (Figura 9). Pode-se observar na Figura 10 que, em baixas frequências, o módulo de armazenamento da blenda polimérica é maior para a geometria de cone-placa, se comparada à geometria de placas paralelas. Nota-se também que o platô secundário, referente à deformação das gotas da fase dispersa, ocorre num tempo menor para a geometria de placas paralelas.

Figura 9: Módulos dinâmicos em função da frequência do PS_1 com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa) a 200 °C

Figura 10: Módulos dinâmicos em função da frequência da mistura polimérica de PMMA/PS com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa) a 200 °C

As Figuras 11 e 12 apresentam, respectivamente, os espectros de relaxação ponderados do PS e da blenda polimérica de PMMA/PS (80/20), obtidos pelo método de regressão não-linear de Honerkamp e Weese^[3] na temperatura de 200 °C.

Figura 11: Espectro de relaxação ponderado PS com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa). Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] a 200 °C

Figura 12: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS (80/20) com diferentes geometrias (placas paralelas e cone-placa). Software J.Honerkamp, J. Weesel^[3] na temperatura de 200 °C

Pode ser observado que os tempos de relaxação do PS concordam para as duas geometrias utilizadas neste estudo. Já no caso da blenda polimérica de PMMA/PS, observa-se que os tempos de relaxação da geometria cone-placa apresentaram um maior tempo de relaxação, em relação à geometria de placas paralelas. Foram realizados 4 ensaios de reprodutibilidade para cada tipo de geometria e de material. As morfologias iniciais das amostras utilizadas, tanto para a geometria de placas paralelas quanto para a geometria de cone-placa, foram semelhantes.

Para uma melhor elucidção do problema, foram conduzidos ensaios de COPA e de relaxação de tensão, no regime de VEL, utilizando as geometrias de cone-placa e placas paralelas, na temperatura de 200 °C. Foram utilizadas amostras da mistura polimérica de PMMA/PS₁ em três diferentes composições de fase dispersa (10, 20 e 30%).

Os resultados obtidos foram resumidos e apresentados na Tabela 6. Pode-se observar que os tempos de relaxação das gotas da fase dispersa, τ_F , foram similares para os diferentes tipos de ensaios (COPA ou relaxação de tensão) e o

mesmo tipo de geometria. Quando são comparados os tempos de relaxação da fase dispersa entre as diferentes geometrias, mas para o mesmo tipo de ensaio (seja COPA ou relaxação de tensão), os τ_F obtidos com a geometria de cone-placa, apresentaram tempos de relaxação maiores aos obtidos com a geometria de placas paralelas.

Tabela 6: Valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA e de relaxação de tensão para a mistura polimérica de PMMA/PS₁.

Composição	COPA τ_F (s)	Relaxação de Tensão – τ_F (s)	COPA τ_F (s)	Relaxação de Tensão – τ_F (s)
	<i>Placa – Placa</i>	<i>Placa – Placa</i>	<i>Cone – Placa</i>	<i>Cone – Placa</i>
70/30	26,6	28,3	46,7	34,5
80/20	8,6	9,3	23,5	19,5
90/10	2,95	3,1	13,0	9,5

Até o presente momento não foi possível se concluir o motivo pelas diferenças nos tempos de relaxação entre os diferentes tipos de geometrias. Uma explicação plausível pode estar relacionada com a coalescência das gotas da fase dispersa, da mistura polimérica de PMMA/PS₁, quando são realizados ensaios reológicos de COPA e de relaxação de tensão, no regime de VEL, para a geometria de cone-placa.

Ensaio iniciais de congelamento da morfologia foram realizados para a mistura polimérica de PMMA/PS₁, na composição 80/20 utilizando-se a geometria de cone-placa. Os resultados preliminares de congelamento da morfologia mostraram que não foi observada coalescência das gotas da fase dispersa após os ensaios de relaxação de tensão. Os resultados de congelamento da morfologia, após ensaios de COPA, indicaram a coalescência das gotas da fase dispersa quando realizados ensaios reológicos, utilizando-se a geometria de cone-placa. A coalescência das gotas, a fase dispersa da mistura polimérica de

PMMA/PS₁, resultou num aumento do raio volumétrico ($R_v = 0,92 \mu\text{m}$) de 80% em relação à morfologia inicial, como pode ser visto na Figura 13. No caso da geometria de placas paralelas, não foi observada coalescência das gotas fase dispersa, após ensaios de COPA^[51]. Devido às dificuldades e cuidados com os transdutores dos reômetros rotacionais durante o congelamento da morfologia, não foi possível se obter uma total explicação sobre o item em discussão. Deste modo, futuros ensaios poderão tomar como ponto de partida os resultados obtidos neste trabalho.

Figura 13: Morfologia típica da mistura polimérica PMMA/PS (80/20) sem adição de agente compatibilizante. (a) Morfologia Inicial, (b) Morfologia após ensaio de COPA utilizando geometria de cone-placa.

Capítulo 4: Viscoelasticidade Linear

O comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear corresponde à situação mais simples possível, onde a deformação é pequena e extremamente lenta, resultando em uma leve perturbação do estado de equilíbrio mecânico das macromoléculas que compõem os polímeros. Deste modo, o estudo do comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear é utilizado na caracterização de grandezas dos polímeros, tais como distribuição de massa molar, viscosidade e elasticidade, entre outras, o que proporciona informações importantes para o controle de qualidade e caracterização, por exemplo. Uma introdução sobre os principais conceitos relacionados ao regime de viscoelasticidade linear pode ser vista em Ferry^[53], Carreau^[52] e Dealy^[54, 55].

Neste Capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear de misturas poliméricas, com e sem adição de compatibilizante. Em seguida, é apresentado um estudo sobre a influência dos parâmetros de emulsão no comportamento reológico de misturas poliméricas no regime de viscoelasticidade linear. Por fim, os estudos reológicos da mistura polimérica PMMA/PS são apresentados, com a finalidade de correlacionar as propriedades reológicas com os modelos de Palierne^[2] e Jacobs *et al.*^[4].

4.1 Generalidades

O estudo do comportamento reológico no regime de viscoelasticidade linear de blendas poliméricas é uma ferramenta muito importante para a avaliação da tensão interfacial e da quantificação da morfologia da mistura polimérica. Em particular, modelos de emulsão têm sido desenvolvidos com o objetivo de relacionar o comportamento reológico das misturas poliméricas com sua morfologia e tensão interfacial. Utilizando-se equações constitutivas, como as desenvolvidas por Palierne^[2] e Bousmina^[1], que relacionam a resposta reológica

de misturas poliméricas (resposta dinâmica) com a morfologia e composição, é possível determinar a tensão interfacial entre os componentes da mistura, desde que a morfologia seja caracterizada^[7-10] ou quantificar a morfologia dos materiais, desde que seja conhecido o valor da tensão interfacial entre os componentes da blenda polimérica.

Quando misturas poliméricas não compatibilizadas são submetidas a um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, em baixas frequências, elas apresentam uma maior elasticidade em comparação aos componentes individuais formadores destas misturas. Esta maior elasticidade das misturas poliméricas pode resultar na presença de um platô secundário na curva do módulo de armazenamento, $G'(\omega)$, em função da frequência na região de baixas frequências (dependendo da razão de viscosidade, da tensão interfacial entre os componentes da mistura e da composição da mistura). A Figura 10 apresenta, em destaque, a região do platô secundário na curva do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$). Este fenômeno, que pode ser associado a um tempo de relaxação, τ_F , é devido à relaxação da forma das gotas da fase dispersa quando a mistura é levemente deformada.

No caso de misturas poliméricas compatibilizadas, existem vários estudos experimentais que apresentam um tempo de relaxação adicional, chamado τ_β . Este tempo de relaxação, que foi observado em misturas compatibilizadas com copolímeros em bloco^[4, 21, 41, 42, 56-58] ou com a modificação química de uma das fases^[46, 59, 60], pode ser atribuído à relaxação de tensões tangenciais de Marangoni entre a interface matriz/fase dispersa^[43, 45, 56]. Estas tensões de Marangoni são induzidas por um gradiente de concentração de compatibilizante na interface, que resulta num gradiente de tensão interfacial^[43, 45, 56]. A presença deste tempo de relaxação é de difícil observação experimental, por ser muito longo e ocorrer em frequências muito baixas, próximo do limite de resolução dos transdutores dos reômetros rotacionais^[10]. Também, em alguns casos, este tempo de relaxação pode estar superposto ao tempo de relaxação da fase dispersa (τ_F), caso a concentração de agente compatibilizante for muito alta, por exemplo^[46, 51].

Riemann *et al.*^[21] foram os primeiros pesquisadores que observaram a existência do tempo de relaxação adicional (τ_β). Os autores estudaram o comportamento reológico, em ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, da mistura PMMA/PS com adição de dois compatibilizantes (A-*b*-B e C-*b*-B, onde A é Poliestireno, B é Poli(metacrilato de metila) e C é poli(ciclohexilmetacrilato), que é solúvel em PMMA. Observando-se os módulos de armazenamento ($G'(\omega)$), em baixas frequências, os pesquisadores observaram que o $G'(\omega)$ aumentava com o aumento da adição de compatibilizante na mistura polimérica. Analisando, os espectros de relaxação das misturas de PMMA/PS compatibilizadas, Figura 15, os autores identificaram quatro tempos de relaxação: dois tempos relacionados a relaxação das fases formadoras da mistura, um tempo relacionado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa, τ_F , e um tempo de relaxação que os autores relacionaram a “*uma relaxação de tensão interfacial não isotrópica que pode estar relacionada a relaxação do copolímero na interface*”.

A Figura 14 apresenta uma representação esquemática dos fenômenos de relaxação da gota da fase dispersa (τ_F) e do compatibilizante (τ_β) durante um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) (*Nota: o ensaio de COPA ocorre a conservação do volume das gotas da fase dispersa, o que não é representada na Figura 14, devido a característica representativa da ilustração*). Pode-se observar que, a morfologia inicial apresenta-se como, forma principal, uma esfera de gota da fase dispersa envolto de uma camada de agente compatibilizante (1), na interface da matriz/fase dispersa. Sob o efeito do cisalhamento, tanto a gota da fase dispersa quanto o compatibilizante tornam-se elipsóides e o compatibilizante, que está localizado na interface da elipsóide, tende a migrar para as extremidades da gota deformada. O τ_F pode ser caracterizado pelo tempo que a elipsóide da fase dispersa torna-se novamente esférica (4). Já o τ_β pode ser caracterizado pelo tempo que o compatibilizante leva para encapsular novamente a gota da fase dispersa. Devido à alta viscosidade e das características do compatibilizante este tempo é muito elevado.

Figura 14: Representação esquemática dos fenômenos interfaciais durante um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes.

Comportamento similar, ao observado por Riemann *et al.*^[21], foi observado por Moan *et al.*^[46] que estudaram o comportamento reológico de misturas PE/PA (70/30) com a adição de terpolímeros randômicos (etileno/éster acrílico/anidrido maleico) com vários pesos moleculares. Analisando-se os espectros de relaxação das misturas, os autores identificaram três tempos de relaxação: um relacionado à superposição dos tempos de relaxação das fases formadoras da mistura, τ_F e τ_β . A presença de τ_β foi apenas observada quando a concentração de compatibilizante foi maior que 0,2%. Os autores observaram um aumento do τ_β com o aumento da concentração de compatibilizante e com a sua massa molar. Os resultados obtidos por Moan *et al.*^[46] não corroboraram com os obtidos por Riemann *et al.*^[21] que observaram uma diminuição do τ_β em função do aumento da adição da concentração de compatibilizante.

Figura 15: Espectros de relaxação de misturas compatibilizadas: a) P(S-*b*-MMA) e b) P(CHMA-*b*-MMA) apresentando quatro picos característicos obtidos por Riemann *et al.* [21]

Farhlander *et al.*^[61] estudaram o comportamento reológico de compostos de PS contendo partículas rígidas de PMMA, variando a quantidade de PS grafitizado com ácido carboxílico no final da cadeia. O objetivo dos autores era evitar a visualização do tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa (τ_F) e isolar a visualização do tempo de relaxação terminal, τ_β . Analisando os resultados reológicos, os autores observam que o módulo de armazenamento das misturas poliméricas compatibilizadas apresentava um aumento, em baixas frequências, indicando a presença do processo adicional de relaxação. Os autores observaram que este fenômeno de relaxação dependia da concentração da fase dispersa e da quantidade de grafitização, e que a intensidade da relaxação diminuía com o aumento da concentração de compatibilizante.

Velankar *et al.*^[56] estudaram a resposta reológica de misturas de PDMS/PIB (90/10) com diferentes razões de viscosidade. Copolímeros foram adicionados para se entender o fenômeno de quebra das gotas da fase dispersa. Eles observaram que a viscosidade de cisalhamento zero da mistura aumentava com a concentração de compatibilizante e que o tempo de relaxação terminal (neste caso τ_F e τ_β apresentavam-se superpostos devido à alta concentração de

compatibilizante) aumentava com o aumento da concentração de compatibilizante.

Em estudos mais recentes, Van Hemelrijck *et al.*^[41, 42, 62] investigaram o significado físico de τ_β e propuseram uma lei de escalonamento para τ_β . De acordo com os autores, quando plota-se τ_β versus $(c_o/R_v)\delta^{2/3}K$ (c_o onde é a cobertura interfacial quando a distribuição de copolímero é uniforme, R_v é o raio médio da fase dispersa, δ representa a anisotropia do copolímero em bloco e K é a razão de viscosidades entre fase dispersa e matriz) em um gráfico log log, uma reta é obtida. c_o pode ser expresso por:

$$\frac{c_o}{R_v} = \frac{z\rho_d N_A}{300M_{w,bcp}} \quad (1)$$

onde z é a porcentagem em peso do copolímero adicionado (relativo à fase dispersa), ρ_d (kg/m³), N_A e $M_{w,bcp}$ (kg/mol) são a densidade da fase dispersa, o número de Avogadro e o massa molar do copolímero em bloco, respectivamente.

Em trabalhos ainda mais recentes, Friedrich *et al.*^[58] investigaram a influência da massa molar em diferentes copolímeros em bloco simétricos de poli(estireno-*b*-metracrilato de metila) nos tempos de relaxação das gotas da fase dispersa (τ_F) e da interface (τ_β) para a mistura polimérica de PMMA/PS. A principal ênfase do trabalho foi a investigação da influência dos diferentes pesos moleculares dos copolímeros em bloco nos tempos de relaxação citados anteriormente, através da combinação do modelo de Palierne Generalizado com as previsões nas mudanças sobre os valores tensão interfacial com a quantidade de compatibilizante adicionado. Os tempos obtidos de τ_β corroboraram com os valores obtidos por Riemann *et al.*^[21], mas os autores observaram que o aumento da massa molar dos copolímeros em bloco proporcionava um τ_β mais longo. Os autores também observaram que presença de τ_β depende mais da quantidade de copolímero adicionado à mistura polimérica do que de τ_F . Sailer *et al.*^[63]

estudaram o comportamento reológico e morfológico de blendas poliméricas de PA6/SAN compatibilizadas ou não. Os autores não conseguiram um bom ajuste dos dados experimentais com os dados teóricos previstos pelo modelo de Paliernal^[2]. Os valores de tensão interfacial e β foram obtidos através do bom ajuste entre os dados experimentais e os dados previstos pelo modelo de Zener^[64, 65] que leva em consideração cinco parâmetros: 1) β_1 e β_2 que são expoentes fracionais; 2) G_0 que corresponde ao módulo fracional dos materiais puros; 3) G_e que corresponde ao módulo elástico dos materiais puros e 4) τ_0 que corresponde ao tempo de relaxação das gotas da fase dispersa. A seguir é apresentada a Equação utilizada no trabalho de Sailer *et al.* ^[63]:

$$G'(\omega\tau_0) = G_e + G_e\omega\tau_0^\beta \frac{\cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + \omega\tau_0^\Gamma \cos[(\beta-\alpha)\pi/2]}{1 + 2\omega\tau_0^\Gamma \cos\left(\frac{\Gamma\pi}{2}\right) + \omega\tau_0^{2\Gamma}} \quad (2)$$

Huo *et al.*^[66] estudaram o efeito de um pré-cisalhamento no comportamento reológico de viscoelasticidade linear de misturas poliméricas com a adição de dois copolímeros grafitizados. Neste estudo os autores submeteram, primeiramente, as amostras a um ensaio de cisalhamento simples e depois realizaram o ensaio de COPA. O principal objetivo deste pré-cisalhamento foi a avaliação da evolução da morfologia sob fluxos de cisalhamento controlados. Os autores observaram que o aumento da taxa de cisalhamento resultava numa diminuição dos raios volumétricos da fase dispersa e do tempo de relaxação da gota da fase dispersa (τ_F). Em misturas poliméricas compatibilizadas, os resultados obtidos corroboraram com Riemann *et al.*^[21]. Quando eram utilizadas amostras com baixas concentrações de copolímero grafitizado ($< 5\%$ de massa total da blenda) e baixas taxas de cisalhamento ($< 0,5 \text{ s}^{-1}$), os autores observaram um aumento de τ_F e uma diminuição de τ_β . A explicação física destes resultados experimentais não foi bem compreendida pelos autores que relacionaram este fenômeno com a redistribuição do compatibilizante na interface entre as duas

fases, sendo que esta interface não fica completamente imobilizada pela compatibilização.

Muitas equações constitutivas foram propostas com o objetivo de descrever o comportamento da viscoelasticidade linear de misturas poliméricas^[1, 2]. Palierne^[2] foi o primeiro a considerar suspensões viscoelásticas não diluídas, desenvolvendo uma equação constitutiva que relaciona o módulo complexo de cisalhamento $G^*(\omega)$ em função dos módulos complexos das fases puras $G_d^*(\omega)$ e $G_m^*(\omega)$, da fração volumétrica da fase dispersa (Φ), da quantificação da morfologia, da tensão interfacial (Γ) entre os componentes da mistura polimérica, $\beta_d^*(\omega)$: módulo de dilatação da interface, que pode ser atribuído a presença não uniforme do agente compatibilizante na interface das fases, $\beta_s^*(\omega)$: módulo de cisalhamento da interface, que pode ser relacionado com a resistência ao cisalhamento. Os parâmetros $\beta_d^*(\omega)$, $\beta_s^*(\omega)$ que caracterizam a tensão interfacial da interface, são extremamente difíceis de serem obtidos experimentalmente^[4, 10, 67].

Palierne^[2] estendeu o modelo de Oldroyd^[68] que prevê o comportamento reológico de uma mistura de dois líquidos viscoelásticos quando submetidos a ensaios oscilatórios de pequenas amplitudes. Deste modo, o modelo de Palierne^[2] representou um avanço por considerar: a concentração; matriz e fase dispersa viscoelásticas; fase dispersa composta por esferas de distribuição de tamanho polidispersa; comportamento da interface dependente da variação da área interfacial e da resistência ao cisalhamento, ambos efeitos dependentes do tempo e a estrutura da fase dispersa (morfologia) não é modificada pelo fluxo de cisalhamento^[2]. A principal idéia deste modelo está baseada na hipótese de que a deformação das gotas é pequena, o que ocorre na região de viscoelasticidade linear, quando as taxas de cisalhamento e as amplitudes de cisalhamento são pequenas. Segundo o modelo generalizado de Palierne^[2], quando uma mistura é submetida a um ensaio oscilatório de pequenas amplitudes, o módulo complexo de cisalhamento é dado pela Equação 3:

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

onde

$$\begin{aligned} E_i = & 2(G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)) + \frac{48\beta_d^*(\omega)\Gamma}{R_i^2} + \frac{32\beta_s^*(\omega)(\Gamma + \beta_d^*(\omega))}{R_i^2} + \frac{8\Gamma}{R_i}(5G_d^*(\omega) + 2G_m^*(\omega)) \\ & + \frac{2\beta_d^*(\omega)}{R_i}(23G_d^*(\omega) - 16G_m^*(\omega)) + \frac{4\beta_s^*(\omega)}{R_i}(13G_d^*(\omega) + 8G_m^*(\omega)) \end{aligned} \quad (4)$$

e

$$\begin{aligned} D_i = & (2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)) + \frac{48\beta_d^*(\omega)\Gamma}{R_i^2} + \frac{32\beta_s^*(\omega)(\Gamma + \beta_d^*(\omega))}{R_i^2} + \frac{40\Gamma}{R_i}(G_d^*(\omega) + G_m^*(\omega)) + \\ & \frac{2\beta_d^*(\omega)}{R_i}(23G_d^*(\omega) + 32G_m^*(\omega)) + \frac{4\beta_s^*(\omega)}{R_i}(13G_d^*(\omega) + 12G_m^*(\omega)) \end{aligned} \quad (5)$$

onde $G^*(\omega)$, $G_m^*(\omega)$, $G_d^*(\omega)$ são os módulos complexos da mistura, matriz e fase dispersa, respectivamente; ω é a frequência; Γ é a tensão interfacial; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; R é o raio das gotas da fase dispersa e $\beta_d^*(\omega)$ e $\beta_s^*(\omega)$ são parâmetros que representam o módulo complexo de dilatação da interface e o módulo complexo de cisalhamento da interface, respectivamente.

Os parâmetros $\beta_d^*(\omega)$ e $\beta_s^*(\omega)$ representam o módulo complexo de dilatação da interface e o módulo complexo de cisalhamento de interface, respectivamente, e apresentam um papel importante na análise de misturas adicionadas de um agente compatibilizante. No entanto, esses parâmetros são extremamente difíceis de serem obtidos experimentalmente^[13, 43, 46, 48, 69].

Quando $\beta_d^*(\omega)$ e $\beta_s^*(\omega)$ são considerados iguais a zero (no caso de misturas não compatibilizadas) e considerando a morfologia uniforme

($R_v/R_n < 2,3$)), a equação é reduzida a uma versão simplificada do modelo de Paliarne^[2] dada por:

$$G^* = G_m^* \frac{40 \left(\frac{\Gamma}{R_v} \right) [G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* + 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*] + 3\Phi_i \left[4 \left(\frac{\Gamma}{R_v} \right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*] \right]}{40 \left(\frac{\Gamma}{R_{vi}} \right) [G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* + 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*] - 2\Phi_i \left[4 \left(\frac{\Gamma}{R_v} \right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*] \right]} \quad (6)$$

onde: $G^*(\omega)$, $G_m^*(\omega)$, $G_d^*(\omega)$ são os módulos de cisalhamento complexo da mistura, matriz e fase dispersa, respectivamente; Γ é a tensão interfacial entre os componentes da mistura; Φ_i é a fração volumétrica da fase dispersa e R_v é o raio volumétrico médio dado por:

$$R_v = \frac{\sum_i (R_i \Phi_i)}{\sum_i \Phi_i} \quad (7)$$

onde R_i é o raio de cada gota e Φ_i é a fração volumétrica de cada gota.

A versão simplificada do modelo de Paliarne^[2] tem sido muito utilizada para inferir a tensão interfacial entre os polímeros formadores de uma mistura ou quantificar a morfologia de uma mistura não compatibilizada através da análise do seu comportamento reológico. Dados reológicos experimentais são normalmente ajustados com valores obtidos através da Equação 5. Uma vez que a morfologia é quantificada, o melhor ajuste entre os dados experimentais e os dados obtidos pela Equação 5, resulta no valor da tensão interfacial. No entanto, este procedimento é um tanto arbitrário, uma vez que ajustes utilizando a curva reológica completa diferem dos ajustes utilizando somente a região de baixas frequências, onde a relaxação da forma das gotas da fase dispersa ocorre. A tensão interfacial entre os componentes de uma mistura ou a quantificação da

morfologia pode ser mais facilmente determinada se a relaxação da fase dispersa for visualizada na curva experimental do módulo de armazenamento na forma de um platô. O valor do módulo de armazenamento no platô é dado por:

$$G_p = 20 \frac{\Gamma}{R_v} \frac{\Phi}{[2K + 3 - 2\Phi (K - 1)]^2} \quad (8)$$

e o valor correspondente ao tempo de relaxação é dado por:

$$\tau_F = \frac{R_v \eta_m}{4\Gamma} \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\Phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\Phi(5K + 2)} \quad (9)$$

onde: G_p é o módulo de armazenamento no platô, τ_F é o tempo de relaxação da fase dispersa, R_v é o raio volumétrico médio, Φ é a fração volumétrica da fase dispersa, K é a razão de viscosidade e Γ é a tensão interfacial entre os componentes da mistura.

A influência dos parâmetros de emulsão na presença do platô secundário pode ser obtida com maiores detalhes nos trabalhos de Graebing *et al.*^[70] e Demarquette *et al.*^[67].

Mais recentemente, Bousmina^[1] desenvolveu uma outra equação constitutiva para prever o comportamento reológico de misturas submetidas a um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. Essa equação foi desenvolvida para fluidos que possuem estruturas complexas. O principal diferencial do modelo de Bousmina^[1] para o modelo de Palierne^[2], é devido ao tratamento dado à interface. Bousmina^[1] considerou a circulação interna das gotas da fase dispersa quando na presença de um campo de deformação. Esta circulação depende da tensão interfacial e da orientação das macromoléculas, que inibe o movimento radial e faz com que um ponto material da gota rotacione na superfície da mesma. Para valores de tensão interfacial muito altos, a gota permanece esférica e ocorre somente o movimento da superfície. Para valores de tensão interfacial médios, os movimentos radiais ocorrem na parte interior da

gota e transformam-se em movimentos tangenciais quando a orientação anisotrópica é atingida. A equação constitutiva é dada por:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{2\left(G_d^*(\omega) + \frac{\Gamma}{R}\right) + 3G_m^*(\omega) + 3\phi\left(G_d^*(\omega) + \frac{\Gamma}{R} - G_m^*(\omega)\right)}{2\left(G_d^*(\omega) + \frac{\Gamma}{R}\right) + 3G_m^*(\omega) - 2\phi\left(G_d^*(\omega) + \frac{\Gamma}{R} - G_m^*(\omega)\right)} \quad (10)$$

onde: $G^*(\omega)$, $G_m^*(\omega)$, $G_d^*(\omega)$ são os módulos complexos da mistura, matriz e fase dispersa, respectivamente; ω é a frequência; Γ é a tensão interfacial; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa e R é o raio das gotas da fase dispersa.

O fenômeno de relaxação descrito por Riemann *et al.*^[21] pode, às vezes, ser facilmente observado através da análise do espectro de relaxação da mistura. Partindo de uma versão do modelo de Palierne^[2], que leva em consideração uma distribuição contínua de morfologia, Jacobs *et al.*^[4] derivaram expressões para os tempos de relaxação, τ_F e τ_β . Os autores assumiram que ambos os polímeros se comportam como fluidos Newtonianos e que $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ são puramente elásticos (permanecendo constantes, independente da frequência), sendo chamados de β_{10} e β_{20} . as expressões obtidas por Jacob *et al.*^[4] são:

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

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

com

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

$$\tau_{12} = \frac{R_v \eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\Gamma}(13K+12) - 2\Phi \left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\Gamma}(13K+8) \right)}{(1-\Phi)} \quad (14)$$

$$\tau_{21} = \frac{R_v \eta_m}{4\Gamma} \frac{(19K+16)[2K+3+3\Phi(K-1)]}{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\Gamma}(13K+12) + 3\Phi \left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\Gamma}(13K+8) \right)} \quad (15)$$

$$\tau_{22} = \frac{R_v \eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\Gamma}(13K+12) + 3\Phi \left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\Gamma}(13K+8) \right)}{(1-\frac{3}{2}\Phi)} \quad (16)$$

onde: R_v é o raio volumétrico médio, η_m é a viscosidade da matriz, Φ_i é a fração volumétrica da fase dispersa, K é a razão de viscosidade e Γ é a tensão interfacial.

No caso limite onde $\beta_{10} = \beta_{20} = 0$, o tempo de relaxação τ_F da equação (10) é encontrado.

Após a apresentação dos principais modelos e estudos relacionados com o efeito do comportamento reológico em misturas poliméricas compatibilizadas, previsões teóricas foram realizadas para avaliar a influência dos parâmetros viscoelásticos das fases matriz e dispersa, bem como dos parâmetros de emulsão (Γ, R_v, Φ). Os resultados das previsões são apresentados a seguir.

4.2 Estudo da influência dos parâmetros viscoelásticos

Anteriormente à apresentação e discussão dos resultados experimentais de caracterização das misturas poliméricas no regime de viscoelasticidade linear, foi realizado um estudo sobre a influência das características da mistura polimérica (Γ, R_v, Φ) no comportamento dinâmico através do modelo de Palierne generalizado^[2] e das equações desenvolvidas por Jacobs *et al.*^[4].

Para o estudo da influência dos diferentes parâmetros viscoelásticos, foi considerado, por motivos de simplificação, o modelo simplificado de Maxwell para as fases matriz e dispersa:

$$G_m^* = i\omega\eta_m/(1 + i\omega\tau_m) \quad (17)$$

$$G_d^* = i\omega\eta_d/(1 + i\omega\tau_d) \quad (18)$$

onde: $\eta_m, \lambda_m, G_m = \eta_m/\tau_m$, $\eta_d, \tau_d, G_d = \eta_d/\tau_d$ são as viscosidades, tempos de relaxação, e os módulos da matriz e fase dispersa, respectivamente.

A Figura 16 apresenta a comparação do comportamento no regime de viscoelasticidade linear de misturas poliméricas obtidos pelas simulações de outros pesquisadores^[1,2] e os obtidos neste trabalho. O principal objetivo para a apresentação da Figura 16 foi verificação das equações da simulação. Os dados foram obtidos por meio de medição manual do artigo impresso. Os parâmetros utilizados foram obtidos a partir do trabalho de Graebling *et al.*^[70]: $\eta_m = \eta_d = 10^6 \text{ Pa.s}$, $\tau_m = \tau_d = 0,1\text{s}$, $R_v = 1 \mu\text{m}$, $\Gamma = 10 \text{ mN/m}$ e $\phi = 0,1$. Pode-se observar que os valores obtidos através da simulação corroboram com os obtidos por Graebling *et al.*^[70].

Na curva do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$), Figura 16, podem ser distinguidos os seguintes parâmetros:

- τ_M : tempo de relaxação das fases, pode ser considerados como da mesma ordem do tempo de relaxação da matriz;
- τ_D : maior tempo de relaxação da emulsão e corresponde a relaxação das gotas da fase dispersa;
- τ_P : menor tempo de relaxação das gotas da fase dispersa, relacionado ao início do mecanismo de deformação das gotas;

- G_p : módulo do platô secundário.

Figura 16: Módulos dinâmicos ($G'(\omega)$ e $G''(\omega)$) vs frequência do modelo de Paliarne^[2] com o previsto pela simulação. Parâmetros utilizados: $\eta_m = \eta_d = 10^6$ Pa.s, $\tau_m = \tau_d = 0,1$ s, $R_v = 1$ μ m, $\Gamma = 10$ mN/m e $\phi = 0,1$

Após a verificação das equações para o estudo do comportamento viscoelástico no regime de viscoelasticidade linear, foi realizada uma simulação da influência do valor do parâmetro β_{20} (módulo de dilatação da interface, que pode ser atribuído a presença não uniforme do agente compatibilizante na interface das fases) no comportamento reológico da blenda polimérica. A variação de β_{20} tem como objetivo principal o estudo da sua influência no módulo de armazenamento ($G'(\omega)$). Os dados utilizados neste estudo foram os reportados no trabalho de Graebbling *et al.*^[70] citados acima. A Figura 17 apresenta o módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de β_{20} . Os valores de β_{20} utilizados variaram de 0,01 mN/m a 0,2 mN/m. Pode-se observar um aumento de ($G'(\omega)$), em baixas frequências, com o aumento de β_{20} . Este aumento em $G'(\omega)$ pode ser explicado devido à influência de β_{20} na interface da mistura polimérica compatibilizada. Quanto maior a quantidade de compatibilizante, maior será o β_{20} .

Figura 17: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de β_{20}

A Figura 18 apresenta o espectro de relaxação obtido utilizando os dados de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ obtidos pelas simulações teóricas realizadas neste trabalho. Os dados utilizados nesta simulação foram retirados do trabalho de Riemann *et al.* [21] e tem como objetivo principal verificar se os tempos de relaxação da fase dispersa (τ_F), corroboram com os reportados por Riemann *et al.* [21] e pelas equações de Jacobs *et al.* [4]. Pode-se observar que os valores dos tempos de relaxação corroboram nos três casos. Deste modo, objetivando a simplificação nas simulações, os tempos de relaxação da fase dispersa (τ_F) e do compatibilizante (τ_β) foram obtidos a partir das equações descritas por Jacobs *et al.* [4].

Figura 18: Espectro de relaxação obtidos a partir da simulação teórica. Comparação dos tempos de relaxação entre a simulação teórica, dados reportados por Riemann *et al.* [21] e com a equações de Jacobs *et al.* [4]. Software J.Honerkamp, J. Weesel [3]

No estudo da influência dos parâmetros viscoelásticos de emulsão, foram variados parâmetros como: $K = \eta_d/\eta_m$, τ_m ; τ_d ; R_v ; Φ ; Γ e β . Os valores utilizados são apresentados na Tabela 7 e a escolha das faixas de variação de cada parâmetro foi baseada no trabalho de Riemann *et al.* [21], que trabalharam com a adição de copolímeros em bloco na mistura de PMMA/PS. A justificativa para a escolha dos parâmetros obtidos por Riemann *et al.* [21] para as simulações se deve aos valores serem mais próximos dos obtidos neste trabalho e seus resultados experimentais terem sido pioneiros na apresentação do tempo de relaxação do compatibilizante (τ_β). Como a tensão interfacial está diretamente relacionada ao platô secundário na curva de $G'(\omega)$, a seguir será enfocada, a influência dos parâmetros de emulsão no módulo do platô (G_p) e no tempo de relaxação.

Tabela 7: Parâmetros utilizados nas simulações teóricas

	K	$\eta_{(m)}$ (Pa.s)	τ_m, τ_d (s)	R_v (μm)	Φ (Fração vol.)	Γ (mN/m)	β (mN/m)
K	0,07; 0,14; 0,7; 1,4; 2,8	70.000	0,1/0,2	0,1	0,1	1,9	0; 0,005
$\eta_{(m)}$ (Pa.s)	0,14	70.000	0,1/0,2	0,1	0,1	1,9	0; 0,005
R_v (μm)	0,14	70.000	0,1/0,2	0,05; 0,11; 0,25; 0,5	0,1	1,9	0; 0,005
Φ	0,14	70.000	0,1/0,2	0,1	0,05; 0,11; 0,25 0,5; 1,0	1,9	0; 0,005
Γ (mN/m)	0,14	70.000	0,1/0,2	0,1	0,1	0,5; 0,75; 1,0; 1,9;2,5	0; 0,005
β (mN/m)	0,14	70.000	0,1/0,2	0,1	0,1	1,9	0,05; 0,25; 0,75; 1,5; 5,0

4.2.1 Influência do β

A Figura 19 apresenta a influência de β no comportamento reológico de blendas no regime de viscoelasticidade linear. Pode-se observar que ocorreu uma pequena variação da magnitude do platô secundário G_P com o aumento de β_{20} . Nota-se também que os tempos de relaxação (τ_F e τ_β) diminuem com o aumento de β e que a proporção desta diminuição é mais evidente nos tempos de relaxação do compatibilizante (τ_β). Observando a Figura 19, nota-se que a utilização de $\beta=0,005$ mN/m proporcionou um platô bem visível de τ_β . Deste modo, este valor de β foi utilizado em todas as simulações posteriores.

Figura 19: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de β_{20}

4.2.2 Influência da Tensão Interfacial

O efeito da influência da tensão interfacial, no comportamento reológico de blendas no regime de viscoelasticidade linear, é mostrado na Figura 20. Pode-se observar que o aumento da tensão interfacial provoca uma diminuição da magnitude do platô secundário G_p e de λ_D . Nota-se também que os valores de τ_β não sofrem influência de Γ . Já os valores de τ_F são muito influenciados pela variação de Γ , sendo que τ_F é diretamente proporcional a Γ como foi mostrado na Equação 11.

Figura 20: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de tensão interfacial (Γ). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005$ mN/m

4.2.3 Influência da Razão de Viscosidade

A Figura 21 apresenta a influência da razão de viscosidade K , no comportamento reológico de blendas no regime de viscoelasticidade linear, para uma viscosidade da matriz constante ($\eta_m=70.000$ Pa.s). Pode-se observar que o

aumento do valor de K , provoca uma diminuição do valor de G_p e um aumento de λ_D e λ_p . Nota-se também que os valores dos tempos de relaxação (τ_F e τ_β) aumentam com o aumento de K .

Figura 21: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de razão de viscosidade K_1 (η_m constante). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005 \text{ mN/m}$

A Figura 22 apresenta a influência da razão de viscosidade K para uma viscosidade da fase dispersa constante ($\eta_d = 10.000 \text{ Pa.s}$). Pode-se observar que as características do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) são similares com as obtidas

anteriormente, mas os valores dos tempos de relaxação (τ_F e τ_β) são maiores para a mesma razão de viscosidade. Este aumento pode ser explicado devido a maior influência da viscosidade da matriz η_m em relação a viscosidade da fase dispersa η_d .

Figura 22: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de razão de viscosidade K_1 (η_d constante). (a) $\beta_{20} = 0$ e (b) $\beta_{20} = 0,005$ mN/m

4.2.4 Influência do Raio Volumétrico

A Figura 23 apresenta a influência do Raio Volumétrico no comportamento reológico de blendas no regime de viscoelasticidade linear. Pode-

se observar um aumento da magnitude do platô secundário G_P , λ_D e λ_P , considerando que a razão de λ_D/λ_P seja constante, com o aumento do Raio Volumétrico. Nota-se também que os valores dos tempos de relaxação (τ_F e τ_β) aumentam, na mesma proporção, com o aumento do R_v .

Figura 23: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de raios volumétricos (R_v). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005$ mN/m

4.2.5 Influência da Fração Volumétrica

A Figura 24 apresenta a influência da variação da fração volumétrica no comportamento reológico de blendas no regime de viscoelasticidade linear. Pode-

se observar um aumento da magnitude do platô secundário G_p com o aumento dos valores da fração volumétrica. Nota-se também que o aumento da fração volumétrica provoca um aumento maior nos valores de τ_β em relação aos tempos de relaxação da gota da fase dispersa τ_F .

Figura 24: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da frequência para diferentes valores de fração volumétrica (Φ). (a) $\beta_{20}=0$ e (b) $\beta_{20}=0,005$ mN/m

4.2.6 Resumo da influência dos parâmetros de emulsão

As Figuras 25 e 26 apresentam os tempos de relaxação da gota da fase dispersa (τ_F) e do compatibilizante (τ_β) em função dos parâmetros de emulsão

($K_1, K_2, R_v, \Phi, \Gamma$ e β), respectivamente. Pode ser observado que τ_F e τ_β aumentam com o aumento do K_1 , R_v e Φ . Isso indica que a escolha dos materiais é de extrema importância para a visualização dos tempos característicos, principalmente com relação ao R_v , onde o seu aumento proporciona um aumento expressivo dos tempos de τ_F e τ_β . Pode-se observar também que o aumento da tensão interfacial (Γ) diminui o valor de τ_F , enquanto os valores de τ_β permanecem, praticamente constantes. A Tabela 8 apresenta resumidamente a influência dos parâmetros de emulsão pelo platô secundário (G_p), tempo de relaxação (λ_D - tempo em que ocorre o platô), a largura do platô e os tempos de relaxação da gota da fase dispersa (τ_F) e do compatibilizante (τ_β).

Figura 25: Tempos de relaxação da gota da fase dispersa, τ_F , em função das variáveis da simulação

Figura 26: Tempos de relaxação do compatibilizante, τ_β , em função das variáveis da simulação

Tabela 8: Influência dos parâmetros da equação de Paliarne^[2] e Jacobs *et al.*^[4] no comportamento do platô secundário e nos tempos de relaxação

Parâmetros (aumento)	Tensão Interfacial (Γ)	Beta (mN/m)	Razão de Viscosidade (K)	Raio Volumétrico (R_v)	Fração Volumétrica (Φ)
G_p	Aumenta	Não é afetada	Diminui	Diminui	Aumenta
G_{beta}	Não é afetada	Aumenta	Diminui	Diminui	Diminui
λ_D	Diminui	Diminui	Aumenta	Diminui	Diminui
Largura	Aumenta	Não é afetada	Não é afetada	Diminui	Aumenta
τ_F	Diminui	Pouca influência	Aumenta	Aumenta	Aumenta
τ_β	Pouca influência	Diminui	Aumenta	Aumenta	Aumenta

4.3 Resultados e Discussão

Nesta parte, são apresentados e discutidos os resultados do comportamento reológico de viscoelasticidade linear das misturas PMMA/PS, PMMA/PS/P(S-*co*-MMA) e PMMA/PS/P(S-*b*-MMA). Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes foram realizados neste estudo. A principal ênfase das análises foi o estudo da influência dos agentes compatibilizantes na interface da mistura polimérica.

4.3.1 Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes

Nesta parte, serão apresentados os resultados obtidos através dos ensaios de COPA para o estudo do efeito da razão de viscosidade, do efeito da composição e da adição de compatibilizantes na mistura polimérica de PMMA/PS.

4.3.1.1 Estudo do Efeito da Razão de Viscosidade

Neste estudo foram utilizados dois diferentes tipos de PS que proporcionaram, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, razões de viscosidade ($K = \eta_{fase\ dispersa} / \eta_{matriz}$) de 0,13; 0,875; 1,15 e 7,5 / 0,29; 0,42; 2,35 e 3,35, respectivamente. Como explicado na revisão bibliográfica, para o cálculo da tensão interfacial através dos modelos de Palierne^[2] e Bousmina^[1], é desejável a presença de um platô secundário na curva do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$). Segundo Graebing *et al.* ^[70] e pelas simulações apresentadas anteriormente, para valores de razão de viscosidade maiores de um ($K > 1$), ou seja, quando a fase dispersa é muito viscosa, a visualização do platô secundário é dificultada, pois envolve baixas frequências e baixos valores de ($G'(\omega)$). Deste modo, o estudo do efeito da razão de viscosidade foi utilizado para se verificar o comportamento dos módulos dinâmicos de ($G'(\omega)$) e ($G''(\omega)$) e seus tempos de relaxação. As Figuras 27 - 30 apresentam os módulos dinâmicos de ($G'(\omega)$) e ($G''(\omega)$) da mistura

polimérica PMMA/PS₁ a 200 °C e 220 °C, respectivamente. Pode-se observar que $G'(\omega)$ aumenta com o aumento da viscosidade da matriz, ou seja, quando o valor de K é pequeno. Isto ocorre devido às gotas da fase dispersa relaxarem mais lentamente devido à alta viscosidade da matriz.

Figura 27: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS na temperatura de 200 °C

Figura 28: Módulo de perda ($G''(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS na temperatura de 200 °C

Figura 29: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS a 220 °C

Figura 30: Módulo de perda ($G''(\omega)$) em função da razão de viscosidade da mistura polimérica de PMMA/PS na temperatura de 220 °C

As Figuras 31 e 32 e a Tabela 9 apresentam os espectros e os tempos de relaxação das misturas poliméricas de PMMA/PS nas temperaturas de 200 °C e 220 °C para diferentes razões de viscosidades, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que o aumento da viscosidade da matriz, ou seja, o menor valor de K , proporciona um aumento dos tempos de relaxação. Exceção pode ser feita aos resultados com viscosidade de 0,9; 2,4 e 3,4, que resultaram em tempos de relaxação não esperados. Uma possível explicação para este fenômeno é que a viscosidade da matriz, é menor ou muito próxima da viscosidade da fase dispersa, ou seja, as gotas da fase dispersa não conseguem retornar a forma esférica após a deformação.

Figura 31: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS.
Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 200 °C

Figura 32: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS.
Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 220 °C

Tabela 9: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS a diferentes razões de viscosidade

	K	$\tau_F - 200\text{ °C (s)}$	$\tau_F - 220\text{ °C (s)}$
90/10	0,13	2,95	-
	0,30	-	1,45
10/90	7,5	2,2	-
	3,4	-	1,0
90/10 ₍₂₎	1,1	2,4	-
	0,40	-	1,45
10/90 ₍₂₎	0,9	6,1	-
	2,4	-	2,15

4.3.1.2 Estudo do Efeito da Composição

As Figuras 33 e 34 (a e b) apresentam um resumo do comportamento dos módulos dinâmicos ($G'(\omega)$) e ($G''(\omega)$) da mistura polimérica de PMMA/PS₁ em função da concentração da mesma, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C. Pode ser observado que, em baixas frequências, o módulo de armazenamento das misturas poliméricas aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa. Esse comportamento pode ser atribuído a um processo de relaxação das gotas da menor fase quando essas são levemente deformadas^[11, 51, 67]. Quando a concentração da fase dispersa aumenta, é esperado que o diâmetro das gotas aumente e o processo de relaxação torna-se mais lento, resultando em um aumento do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) da mistura polimérica. Observa-se ainda, nas curvas de $G'(\omega)$, que o platô secundário só é observado para altas concentrações da fase dispersa, de 20 a 30% para a blenda PMMA/PS. Esse comportamento está de acordo com Graebbling *et al.*^[70], Souza e Demarquette^[10] e Calvão *et al.*^[51], que observaram que um aumento na concentração da menor fase em uma blenda resulta em um aumento do valor do módulo (G_p) e na largura do platô secundário.

Os resultados da relaxação das gotas, somados com a necessidade de uma morfologia de dispersão de gotas, estabelecem um limite da fração volumétrica que pode ser usada para comparar com modelos teóricos na região do platô secundário para a determinação da tensão interfacial.

Figura 33: Módulos dinâmicos em função da concentração da mistura de PMMA/PS₁ na temperatura de 200 °C

Figura 34: Módulos dinâmicos em função da concentração da mistura de PMMA/PS₁ na temperatura de 220 °C

As Figuras 35 e 36 apresentam os espectros de relaxação ponderados das fases puras e das blendas PMMA/PS₁ em algumas composições, obtidos pelo método de regressão não-linear de Honerkamp e Weese^[3], nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, respectivamente. Em função dos picos de relaxação do PS e do PMMA apresentarem um valor muito próximo, no espectro das blendas esses picos são sobrepostos. Isso faz com que, na maior parte dos casos, seja possível apenas observar dois picos para cada blenda: um pico associado às fases puras e outro pico associado à relaxação da forma das gotas da fase dispersa.

Figura 35: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 200 °C

Figura 36: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weesel^[3] na temperatura de 220 °C

A Tabela 10 apresenta os tempos de relaxação da forma das gotas da fase dispersa (τ_F) obtidos a partir dos espectros de relaxação para as blendas de PMMA/PS₁, nas temperaturas de 200 ° e 220 °C, através do método de regressão não-linear de Honerkamp e Weesel^[3]. Pode ser visto que os tempos de relaxação diminuem com a diminuição da concentração da fase dispersa, fenômeno que ocorre devido à diminuição das gotas da fase dispersa, que ao serem deformadas (elipsóide), necessitam de um menor tempo para voltarem ao seu estado de repouso (gota).

Tabela 10: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS₁ à diferentes concentrações

	$\tau_F - 200\text{ °C (s)}$	$\tau_F - 220\text{ °C (s)}$
70/30	23,5	7,7
80/20	8,65	2,9
85/15	5,45	-
90/10	2,95	1,9
95/05	1,20	-

4.3.1.3 Estudo da Adição do Compatibilizante P(S-co-MMA) e P(S-b-MMA)

As Figuras 37 - 39 apresentam um exemplo típico do comportamento dos módulos dinâmicos ($G'(\omega)$), ($G''(\omega)$) e da viscosidade de cisalhamento zero (η_0) da mistura polimérica de PMMA/PS₁ em função da adição de P(S-co-MMA), na temperatura de 200 °C. Nesta caso, a concentração apresentada é a 90/10.

Figura 37: Módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) em função da concentração de P(S-co-MMA) para a mistura de PMMA/PS₁ (90/10) a 200 °C

Figura 38: Módulo de perda ($G''(\omega)$) em função da concentração de P(S-co-MMA) para a mistura de PMMA/PS₁ (90/10) a 200 °C

Figura 39: Viscosidade de cisalhamento zero em função da concentração de P(S-co-MMA) para a mistura de PMMA/PS₁ (90/10) a 200 °C

Os resultados de viscosidade de cisalhamento zero (η_0) das misturas poliméricas apresentaram um aumento com a adição crescente de P(S-co-MMA)

adicionado à blenda polimérica (Figura 39). Os valores de η_0 podem ser encontrados na Tabela 4.

Analisando apenas as curvas de $G'(\omega)$ das misturas com adição de agente compatibilizante, em baixas frequências, nota-se a possível presença do segundo fenômeno de relaxação, devido ao $G'(\omega)$ das amostras compatibilizadas com o copolímero P(S-*co*-MMA) ser maior em relação à amostra sem adição de compatibilizante. Comportamento similar foi observado por Farhländer *et al.*^[61] que estudaram o comportamento reológico de compostos de PS contendo partículas rígidas de PMMA, variando a quantidade de PS grafetizado com ácido carboxílico no final da cadeia.

Observando a Figura 37 nota-se que o fenômeno de relaxação do compatibilizante é muito difícil de ser observado pelas curvas de $G'(\omega)$ e o segundo fenômeno de relaxação talvez ocorra em frequências muito baixas, dentro dos limites mínimos de aquisição de dados pelos reômetros rotacionais. Portanto, para uma melhor visualização deste fenômeno de relaxação, os espectros de relaxação das diferentes misturas estudadas neste trabalho foram obtidos a partir dos dados reológicos. O *software* desenvolvido por Honerkamp e Weese^[3] foi utilizado para os cálculos dos espectros de relaxação. Na Figura 40, são apresentados os resultados para a composição 80/20 da mistura de PMMA/PS₁ com e sem adição do compatibilizante P(S-*co*-MMA) na temperatura de 200 °C. As Figuras 41 e 42 apresentam os resultados da mistura PMMA/PS₁ (90/10) com e sem adição dos compatibilizantes P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA), respectivamente, na temperatura de 220 °C. Os gráficos contendo os espectros de relaxação apresentam apenas duas curvas de amostras compatibilizadas, para uma melhor visualização e são apresentados a seguir.

Figura 40: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ (80/20) com adição de P(s-*co*-MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 200 °C

Figura 41: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ (90/10) com adição de P(S-*co*-MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 220 °C

Figura 42: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ (90/10) com adição de P(S-*b*-MMA). Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 220 °C

Devido aos picos de relaxação do PMMA e do PS apresentarem um valor muito próximo, no espectro de relaxação das misturas poliméricas, esses picos estão sobrepostos. Deste modo, na maioria dos casos, é possível observar apenas dois picos (Figura 40) para cada blenda: um pico associado às fases puras e outro pico associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa.

Observando a Figura 41, nota-se que as misturas poliméricas com adição de compatibilizante estatístico, apresentam três picos: um pico associado as fases puras, um pico associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa e um pico adicional que corresponde ao τ_β . A presença deste pico adicional não está associada às fases puras, pois nos espectros de relaxação do PMMA, PS ou PS com adição de 10% de P(S-*co*-MMA) não foi observada a presença de nenhum pico adicional, indicando que este fenômeno origina-se da presença do copolímero na interface entre o PMMA e o PS.

Observando os espectros de relaxação da Figura 42, nota-se que a mistura PMMA/PS₁ (90/10) com adição do copolímero em bloco P(S-*b*-MMA) na temperatura de 220 °C também apresentam três picos como o copolímero

estatístico: um pico associado as fases puras, um pico associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa e um pico adicional que corresponde ao τ_β .

A Tabela 11 apresenta os valores dos tempos de relaxação obtidos para as diferentes misturas estudadas neste trabalho nas temperaturas de 200 °C e 220 °C.

Tabela 11: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS₁ à diferentes concentrações de compatibilizante adicionados a blenda polimérica.

	C	τ_F (s) 200 °C	τ_β (s) 200 °C	τ_F (s) 220 °C	τ_β (s) 220 °C	τ_F (s) 200 °C	τ_β (s) 200 °C	τ_F (s) 220 °C	τ_β (s) 220 °C
P(S- <i>c</i> -MMA)						P(S- <i>b</i> -MMA)			
70/30	0	26,6	—	7,7	—	26,6	—	7,7	—
80/20	0	8,63	—	2,9	—	8,63	—	2,9	—
	2	9,48	*	**	—	—	—	—	—
	4	10,68	*	**	—	—	—	—	—
	8	13,75	*	**	—	—	—	—	—
	10	14,68	*	**	—	—	—	—	—
85/15	0	5,44	—	**	—	0	5,44	—	**
	8	10,06	*	**	—	—	—	—	—
	10	9,76	*	**	—	—	—	—	—
90/10	0	2,96	—	2,0	—	2,96	—	2,0	—
	0,1	—	—	—	—	2,05	*	0,81	13,0
	0,25	2,30	*	0,9	15,2	2,10	*	0,75	13,9
	0,5	2,30	*	0,9	12,4	1,70	***	0,75	10,2
	1	2,25	*	0,87	10,25	1,60	***	0,80	8,8
	2	2,20	*	0,9	9,25	—	—	—	—
	4	2,1	38,1	0,8	6,2	1,47	***	0,80	7,5
	8	1,93	25,5	0,95	3,6	—	—	—	—
	10	1,88	13,2	—	—	—	—	—	—
95/5	0	1,24	—	**	—	1,24	—	**	—
	8	1,23	20,11	**	—	—	—	—	—
	10	1,17	9,43	**	—	—	—	—	—

*: não observado, **: não realizado, ***: não possível se determinar

Com o intuito de verificar se os tempos observados podem corresponder aos τ_F e τ_β , foram utilizadas as Equações 11 e 12 para se estimar os possíveis valores de τ_F e τ_β . Este cálculo foi realizado apenas para as misturas compatibilizadas como o copolímero estatístico P(S-*co*-MMA). Nestas estimativas, os valores dos raios volumétricos da fase dispersa utilizados foram apresentados na Tabela 4, as viscosidades de cisalhamento zero das fases puras e das blendas foram determinadas pelas curvas reológicas, a tensão interfacial foi determinada pelo melhor ajuste entre os dados experimentais, $G'(\omega)$ em função da frequência (ω), e o modelo de Bousmina^[1]. Os valores de β_{20} utilizados nesta estimativa variaram entre 0,18 e 0,31 mN/m e foram escolhidos a partir dos resultados de Jacobs *et al.* ^[4] que estudaram a adição de copolímeros em bloco na mistura de PMMA/PS. Os valores de β utilizados nas simulações assim como as estimativas dos valores de τ_F e τ_β são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS₁ à diferentes concentrações do compatibilizante P(S-co-MMA), valores de tensão interfacial, β e tempos de relaxação teóricos.

	C	τ_{F_E} (s) 200 °C/220 °C	τ_{β_E} (s) 200 °C/220 °C	Γ (mN/m)	β (mN/m)	τ_{F_T} (s) 200 °C/220 °C	τ_{β_T} (s) 200 °C/220 °C
70/30	0	26,6/7,7	—	1,4	—	—	—
80/20	0	8,63/2,9	—	1,4	—	—	—
	2	9,48	*		—	—	—
	4	10,68	*		—	—	—
	8	13,75	*		—	—	—
	10	14,68	*		—	—	—
85/15	0	5,44	—	1,4	—	—	—
	8	10,06	*		—	—	—
	10	9,76	*		—	—	—
90/10	0	2,96/2,0	—	1,4	—	—	—
	0,25	2,30/0,9	*/15,2		0,18	3,63/0,68	24,3/6,63
	0,5	2,30/0,9	*/12,4		0,18	3,38/0,63	22,6/6,09
	1	2,25/0,87	*/10,25		0,18	2,91/0,55	19,5/5,40
	2	2,20/0,9	*/9,25	1,1	0,18	2,57/0,55	17,24/4,8
	4	2,1/0,8	38,1/6,2	0,97	0,22	2,09/0,50	10,52/4,3
	8	1,93/0,95	25,5/3,60	0,85	0,36	1,97/0,46	8,87/4,13
	10	1,88/—	13,2/—	0,83	0,31	1,82/0,44	6,17/—
95/5	0	1,24	—	1,4	—	—	—
	8	1,23	20,11	1,1	0,36	1,30	6,13
	10	1,17	9,43	0,97	0,31	1,22	4,36

C: Concentração de P(S-co-MMA) adicionado à mistura; τ_{F_E} e τ_{β_E} : valores experimentais de τ_F e τ_β ; τ_{F_T} e τ_{β_T} : valores teóricos de τ_F e τ_β ; *: não observado;

Itens em Itálico correspondem à temperatura de 220 °C.

Assumindo que o erro relativo para a determinação do R_v é de 10%, do τ_F e τ_β é de 15% e das viscosidades de cisalhamento zero é de 3%, pode-se dizer que os valores do segundo (terceiro se for considerado os tempos individuais dos correspondentes ao PMMA e PS₁) e terceiro (quarto se for considerado os tempos individuais dos correspondentes ao PMMA e PS₁) tempos de relaxação

podem ser atribuídos a relaxação da forma das gotas da fase dispersa e relaxação devido atribuída à presença do compatibilizante, respectivamente.

Analisando os valores da Tabela 11, observa-se que para um valor fixo de concentração do compatibilizante P(S-*co*-MMA) ou P(S-*b*-MMA), o τ_F aumenta com o aumento da concentração da blenda polimérica. Este fato ocorre, pois quando a concentração da fase dispersa é alta, o diâmetro das gotas aumenta e o processo de relaxação torna-se mais lento.

Quando o valor da concentração da mistura polimérica é fixo, pode-se observar um aumento de τ_F com o aumento da concentração de copolímero para as composições 80/20 e 85/15. Os valores de τ_F permanecem constantes para as outras duas composições 90/10 e 95/5 (dentro do erro experimental). Este comportamento pode ser entendido devido ao τ_F ser proporcional ao R_v/Γ .

Os resultados apresentados na Tabela 11 mostram, para uma concentração fixa de P(S-*co*-MMA), um aumento de τ_β com o aumento da concentração da blenda. Esta tendência pode explicar a não visualização do quarto pico de relaxação nos espectros de relaxação das composições 85/15 e 80/20. Os resultados da Tabela 11 também mostram que para uma composição fixa, o τ_β diminui com o aumento da adição de compatibilizante. Observa-se também que quanto maiores os valores de β menores são os valores de τ_β , o que corrobora com os resultados obtidos nas simulações teóricas realizadas anteriormente. Este comportamento já foi observado por outros pesquisadores^[42, 43, 46, 58, 71] que adicionaram copolímeros em bloco na mistura polimérica e também corroboram com as leis de escalonamento propostas por Van Hemelrijck *et al.*^[41].

Os resultados experimentais dos tempos de relaxação, τ_F e τ_β , foram utilizados para se determinar os valores de tensão interfacial Γ e β utilizando as equações desenvolvidas por Jacobs *et al.*^[4]. Esses valores são apresentados na Tabela 12 e discutidos a seguir.

A tensão interfacial entre o PMMA e o PS também foi obtida pelo melhor ajuste entre os dados experimentais e teóricos, utilizando-se os modelos de

Palierne Simplificado^[72] e Bousmina^[1]. Durante os procedimentos de ajuste do módulo de armazenamento $G'(\omega)$, observou-se que os valores de tensão interfacial obtidos eram contraditórios quando o ajuste era realizado com os dados de frequência completos e limitados a região do platô secundário, que está relacionado com a relaxação das gotas da fase dispersa. Este comportamento já foi visto por outros pesquisadores^[8, 51, 67]. Neste trabalho, os valores de tensão interfacial foram obtidos através da limitação da frequência durante os ajustes teóricos e experimentais, na região onde se encontra o platô secundário. Os resultados de tensão interfacial, através do melhor ajuste entre os dados teóricos e experimentais, foram obtidos apenas para a composição 80/20, pois em baixas concentrações de fase dispersa não foi possível se obter um bom ajuste entre os dados experimentais e os modelos de Palierne^[2] e Bousmina^[1]. Este fato ocorre devido à não localização da região do platô secundário nas curvas do módulo de armazenamento $G'(\omega)$ e este comportamento já foi observado por outros pesquisadores^[8, 11, 51].

As Figuras 43 e 44 apresentam uma curva típica do melhor ajuste entre os dados experimentais do módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) e de perda $G''(\omega)$ com o previsto pelo modelo de Palierne^[2] e pelo modelo de Bousmina^[1], sem adição do compatibilizante P(S-*co*-MMA).

Figura 43: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS₁ (80/20) com o previsto pelo modelo teórico de Paliarne Simplificado, na temperatura de 200 °C

Figura 44: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS₁ (80/20) com o previsto pelo modelo teórico de Bousmina^[1], na temperatura de 200 °C

Pode-se observar que foi obtido um bom ajuste entre os dados experimentais e teóricos. Os dados reológicos das amostras com adição de compatibilizante foram ajustados com os modelos de Bousmina^[1] e Palierne Simplificado^[72] para blenda polimérica não compatibilizada. As Figuras 45 e 46 apresentam a comparação entre os dados experimentais das blendas 80/20/8 e 80/20/10, respectivamente, como o modelo de Bousmina^[1]. A Figura 47 apresenta um exemplo do resultado entre o ajuste experimental e o modelo de Palierne Simplificado^[72] para a mistura 80/20 com adição de 10% de P(S-*co*-MMA).

Figura 45: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS₁/P(S-*co*-MMA) (80/20/8) com o previsto pelo modelo teórico de Bousmina^[1], na temperatura de 200 °C

Figura 46: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS₁/P(S-*co*-MMA) (80/20/10) com o previsto pelo modelo teórico de Bousmina^[1], na temperatura de 200 °C

Figura 47: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS₁/P(S-*co*-MMA) (80/20/10) com o previsto pelo modelo teórico de Palierne Simplificado, na temperatura de 200 °C

As Figuras 45 e 46 apresentam um bom ajuste dos módulos dinâmicos experimentais com os teóricos previstos pelo modelo de Bousmina^[1]. Este fato se deve ao modelo considerar a circulação interna das gotas da fase dispersa quando na presença de um campo de deformação. Os valores de tensão interfacial obtidos são apresentados na Tabela 13. Foi possível obter valores de tensão interfacial apenas para a composição 80/20, pois nas demais composições de fase dispersa, é possível que o modelo esteja super-estimando a intensidade das relaxações da gota da fase dispersa.

A Figura 47 apresenta as simulações da variação do valores de tensão interfacial na tentativa de se obter um bom valor entre os dados experimentais e teóricos, mas percebe-se que com os valores utilizados não foi possível se obter um bom ajuste dos mesmos. Deste modo, os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o modelo de Palierne Generalizado^[2], onde é possível se obter a Γ e β . Entretanto, os valores obtidos apresentaram uma grande dispersão entre os valores de Γ e β para frequências abaixo de 1 rad/s. Com intuito de se verificar a validade da utilização do modelo de Palierne Generalizado^[2] com os dados experimentais obtidos, os valores de Γ e β obtidos pela análise de Jacobs *et al.*^[4] (veja a Tabela 12) foram utilizados nas previsões reológicas para as misturas com adição de compatibilizante. A Figura 48 apresenta um exemplo típico da comparação entre os dados experimentais e teóricas obtidas pelo modelo de Palierne Generalizado^[2]. Neste caso, a mistura em questão é a 90/10 com adição de 8% de compatibilizante. Os símbolos representam os dados experimentais e são apresentadas duas previsões do modelo de Palierne, uma com $\beta = 0,072$ mN/m e outra com $\beta = 0,00$ mN/m.

Figura 48: Comportamento reológico da mistura de PMMA/PS₁/P(S-*co*-MMA) (80/20/10) com o previsto pelo modelo teórico de Palierne Simplificado, na temperatura de 200 °C

Observa-se que quando o valor de β é considerado, o ajuste entre os dados experimentais e teóricos obtido é muito superior do que quando β é desconsiderado. Outros pesquisadores já observam comportamento semelhante^[4, 41-43, 62]. Deste modo, a Tabela 13 apresenta os valores de tensão interfacial obtidos pelos modelos de Bousmina^[1], Palierne Simplificado^[72] e pelas expressões de Jacobs *et al.* ^[4] da mistura polimérica de PMMA/PS compatibilizadas com o copolímero P(S-*co*-MMA) estudadas neste trabalho. A Tabela 14 apresenta os valores de tensão interfacial obtido pelas equações de Jacobs *et al.*^[4] para a mistura polimérica de PMMA/PS compatibilizada com o copolímero P(S-*b*-MMA) estudada neste trabalho.

Tabela 13: Valores de tensão interfacial obtidos pelos modelos de Bousmina^[1], Paliernel^[72] e pelas equações de Jacobs^[4], nas temperaturas de 200 °C e 220 °C.

Compo sição	% de P(S-co- MMA)	Modelo de Bousmina Γ (mN/m)	Modelo de Paliernel Γ (mN/m)	Espectro de Relaxação – Análise de Jacobs ^[4]			
				Γ (mN/m) 200 °C	β (mN/m) 200 °C	Γ (mN/m) 220 °C	β (mN/m) 220 °C
70/30	0	-	-	-	-	-	-
80/20	0	1,4	1,6	2,4	-		
	2	1,1		*	**		
	4	0,97		**	**		
	8	0,85		**	**		
	10	0,83		**	**		
85/15	0	2,3	2,0	2,0	-	-	-
	8	*		**	**		
	10	*		**	**		
90/10	0	1,7	1,7	1,37	-	-	-
	0,25	*		**	**	0,991	0,062
	0,5	*		**	**	0,919	0,0718
	1	*		**	**	0,817	0,0752
	2	*		**	**	0,695	0,0738
	4	*		1,01	0,0581	0,559	0,0805
	8	*		0,913	0,0729	0,367	0,123
	10	*		0,866	0,1351	-	-
95/5	0	*		1,56	-	-	-
	8	*		1,19	0,1202		
	10	*		1,08	0,1956		

Tabela 14: Valores de tensão interfacial obtidos pelas equações de Jacobs^[4], na temperatura 220 °C.

Composição	% de P(S- <i>b</i> -MMA)	Espectro de Relaxação – Análise de Jacobs ^[4]	
		Γ (mN/m) 220 °C	β (mN/m) 220 °C
90/10	0	-	-
	0,1	1,14	0,076
	0,25	1,11	0,0643
	0,5	0,89	0,0705
	1	0,755	0,0747
	4	0,638	0,0748

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que a Γ é independente da concentração da mistura polimérica sem a adição do compatibilizante P(S-*co*-MMA), indicando que não há coalescência durante os experimentos reológicos. Pode-se observar também que Γ diminui com o aumento da concentração do compatibilizante P(S-*co*-MMA) adicionado nas misturas poliméricas. Além disso, quando a concentração de compatibilizante é aumentada, maior será o valor de β . Resultados semelhantes foram observados por outros pesquisadores^[4, 41-43, 62, 71] e uma possível explicação é a grande resistência à deformação da camada do compatibilizante localizada na interface da mistura polimérica. Neste caso, o compatibilizante estatístico se encontra na interface das misturas poliméricas, mas sua eficiência é menor se comparada aos compatibilizantes em bloco^[15, 41]. Os resultados da Tabela 13 também indicam que o modelo de Bousmina^[1] pode ser utilizado para obtenção da tensão interfacial de misturas poliméricas compatibilizadas. Os resultados da Tabela 14 mostram que os valores de tensão interfacial (Γ) diminuem com o aumento da concentração do compatibilizante P(S-*b*-MMA) adicionado nas misturas poliméricas. Não foi observado, na adição do copolímero P(S-*b*-MMA) na mistura polimérica de PMMA/PS um aumento no valor de β como ocorreu para o copolímero estatístico.

Capítulo 5: Viscoelasticidade Não Linear

O regime de viscoelasticidade não linear corresponde à situação na qual a deformação é grande e extremamente rápida, resultando, em misturas poliméricas, na mudança da morfologia e sua evolução.

Neste Capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o comportamento reológico, no regime de viscoelasticidade não-linear, de misturas poliméricas durante ensaios de relaxação de tensão. Em seguida, são apresentados os estudos reológicos obtidos utilizando-se a mistura polimérica de PMMA/PS, submetidas a ensaios de relaxação de tensão, com a finalidade de avaliar o comportamento reológico da blenda polimérica quando submetidas a fluxos de deformação controlados.

5.1 Generalidades

Como visto anteriormente, blendas poliméricas possuem diversas propriedades funcionais, sendo amplamente empregadas, por exemplo, nas indústrias automotivas, embalagens e aeronáuticas. Por sua vez, as propriedades funcionais dependem da qualidade da morfologia, que pode ser definida e controlada durante o processamento. O processamento utilizado em materiais poliméricos, seja em extrusoras ou misturadores, combina fluxos de cisalhamento e elongacionais. Em blendas poliméricas, é necessário entender a evolução da deformação da morfologia durante esses fluxos. Em particular, é necessário entender a deformação das gotas nestes dois tipos de fluxos. Durante o cisalhamento, a gota da fase dispersa pode sofrer o processo de quebra e/ou coalescência. Taylor^[73, 74] estudou e formulou uma teoria sobre a quebra de uma única gota Newtoniana sob a ação de um fluxo de cisalhamento simples. A dinâmica da evolução da gota é dada por dois números adimensionais: 1) a razão de viscosidade (K) e 2) número de Capilaridade ou número de Weber. A razão de viscosidade (K) é a razão entre a viscosidade da fase dispersa (η_d) e a viscosidade

da fase matriz (η_m). O número de Capilaridade (Ca), apresentado na Equação 19, expressa a razão entre as forças externas que deformam a gota e a tensão interfacial que tende a manter a gota coesa, de acordo com a Equação 19:

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\Gamma/R_v} \quad (19)$$

onde: η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, R_v é o raio volumétrico da mistura polimérica, e Γ é a tensão interfacial entre a gota e a matriz.

Taylor balanceou as forças interfaciais e de cisalhamento, e obteve uma relação para o tamanho máximo de uma gota que seria estável^[73, 74]:

$$R_{max} = \frac{2\Gamma(K+1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}K+4\right)} \quad (20)$$

onde: Γ é a tensão interfacial entre a gota e a matriz, K é a razão de viscosidade, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m é a viscosidade da matriz.

A Equação 20 só é válida para pequenas deformações em fluidos Newtonianos e para valores de razão de viscosidade inferiores a 2,5. Taylor também observou que não ocorre quebra de gota quando a razão de viscosidade é maior que 2,5. Associando-se o diâmetro máximo em que a gota é estável com o número de Capilaridade, tem-se um número de Capilaridade crítico acima do qual ocorre a quebra de gotas^[73, 74]. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 49.

Figura 49: Quebra de uma gota Newtoniana em fluxos elongacionais e de cisalhamento simples^[15].

A Figura 49 mostra que em fluxos elongacionais a quebra de gotas pode ocorrer numa ampla faixa de razões de viscosidade (K). Quando utilizados fluxos de cisalhamento, a quebra de gotas não ocorre em razões de viscosidade acima de quatro.

No caso de blendas poliméricas compatibilizadas, dois parâmetros suplementares devem ser considerados^[15, 75]: 1) número de Peclet da superfície (Pe_s) e 2) razão da tensão interfacial (ψ).

O número de Peclet é a razão entre o fluxo convectivo da superfície (Φ_c) e o fluxo difusivo da superfície (Φ_d), que são dados por:

$$\Phi_c = \dot{\gamma} R \Gamma_{eq} \quad (21)$$

$$\Phi_d = \frac{D_s \Gamma_{eq}}{R} \quad (22)$$

$$Pe_s = \frac{\dot{\gamma} R^2}{D_s} \quad (23)$$

onde: R é o raio da gota, Γ_{eq} é a tensão interfacial no equilíbrio e D_s é a difusividade da superfície.

O fluxo convectivo da superfície fornece informações sobre o gradiente de concentração do compatibilizante na interface da mistura polimérica, e o fluxo difusivo da superfície fornece informações sobre a restauração de uma distribuição homogênea de compatibilizante na interface. Quando o número de Peclet é elevado ($Pe_s \gg 1$) a convecção é o fenômeno predominante, o compatibilizante tende a migrar para as extremidades da gota, reduzindo a tensão interfacial local, e a gota se alonga para balancear o aumento de pressão ao longo da interface. Quando o número de Peclet é baixo ($Pe_s \ll 1$), o fenômeno de difusão também se torna importante, e existe uma concentração constante de compatibilizante ao longo da interface, o que dificulta a quebra da gota^[15].

A razão de tensão interfacial ψ é dada por:

$$\psi = \frac{\Gamma^*(x, t)}{\Gamma} \quad (24)$$

onde: $\Gamma^*(x, t)$ é a tensão interfacial local na presença do compatibilizante que varia no espaço e no tempo, e Γ é a tensão interfacial da interface limpa (sem compatibilizante).

Van Puyvelde *et al.*^[44] escreveram um trabalho de revisão sobre os processos de evolução da morfologia sob fluxos controlados de misturas poliméricas com e sem adição de copolímeros em bloco. Como foi visto anteriormente, para blendas poliméricas sem adição de compatibilizantes, as gotas da fase dispersa podem sofrer um processo de coalescência ou quebra quando submetidas a fluxos de deformação. O processo de coalescência em blendas poliméricas ocorre pela formação de gotas grandes através da fusão de gotas menores com intuito de se diminuir a energia superficial através da área interfacial. Muitos trabalhos^[8-10] mostraram que a adição de copolímeros proporciona uma diminuição da coalescência nas blendas poliméricas. A Figura 50 apresenta uma representação esquemática de dois processos relacionados à

diminuição da coalescência: a) o compatibilizante migra para as extremidades das gotas da fase dispersa, formando uma lacuna entre as mesmas. A tensão tangencial entre as interfaces matriz/fase dispersa é causada pelo gradiente de tensão interfacial (tensões de Marangoni). Estas tensões imobilizam a interface, retardando a drenagem do filme e suprimindo a coalescência. O segundo tipo de teoria (b) é baseado nos trabalhos de Sundararaj e Macosko^[15] e Macosko *et al.*^[76]. De acordo com os pesquisadores do grupo de Macosko, o compatibilizante gera um impedimento estérico entre as gotas da fase dispersa, a qual impossibilita a coalescência.

Figura 50: Representação esquemática dos dois tipos de repulsão de gotas da fase dispersa^[44].

O estudo do comportamento reológico pode ser uma ferramenta muito importante no entendimento da evolução da morfologia durante um fluxo de cisalhamento. Neste trabalho, a mistura polimérica de PMMA/PS, com diferentes composições, razões de viscosidade e concentrações de compatibilizante estatístico, foi submetida a ensaios de relaxação de tensão e a tensão resultante foi monitorada em função do tempo. Diversos trabalhos têm sido conduzidos para o entendimento da evolução da morfologia em ensaios de relaxação de tensão. A seguir são apresentados os principais e mais importantes trabalhos sobre o assunto. Os trabalhos são assim apresentados: os primeiros

trabalhos reportam o estudo da deformação de uma gota da fase dispersa numa matriz contínua, a seguir, é apresentado um trabalho descrevendo um sistema onde duas gotas foram deformadas simultaneamente e por último, são apresentados os trabalhos que consideraram um sistema complexo, com a deformação de várias gotas numa matriz contínua.

Yamane *et al.*^[50] estudaram o efeito da deformação e da recuperação de uma gota de Poli(isobutileno) (PIB) numa matriz de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) durante ensaios de relaxação de tensão. Os autores montaram um equipamento onde a morfologia de uma única gota era monitorada durante o cisalhamento. O equipamento possibilitou a observação da deformação de uma gota em dois ângulos diferentes: 1) parte superior e 2) parte lateral, como pode ser observado na Figura 51.

Figura 51: Equipamento de visualização da morfologia sob fluxo de deformação controlado, desenvolvido por Yamane *et al.* ^[50]

Os autores observaram que a forma e a recuperação da gota dependem da intensidade da deformação aplicada. Foi observado também que após altas deformações (maiores que 4), a forma inicial de uma gota em uma matriz contínua, torna-se na forma de vareta, depois halteres, elipsóide e finalmente esférica. A Figura 52 apresenta um exemplo típico da morfologia em questão nos dois diferentes ângulos, e taxas de cisalhamento de 1,0 a 5,0 s⁻¹.

Figura 52: Evolução de morfologia de uma gota sob altos fluxos de cisalhamento^[50].
Top=Vista Superior e Side=Vista Lateral

Muito recentemente, Okamoto *et al.*^[77] estudaram a morfologia de duas gotas de PIB em uma matriz de PDMS. Os autores realizaram ensaios de relaxação de tensão utilizando um reômetro adaptado de placas paralelas deslizantes. O equipamento utilizado era similar ao citado anteriormente, mas equipado com uma câmera que possibilita a aquisição de imagens em alta velocidade e resolução. O experimento proporcionou uma observação da mudança na distância entre as gotas após os ensaios de relaxação de tensão. Os autores observaram que a distância entre as duas gotas diminuiu com o aumento da deformação total. Esta deformação total pode ser dada em função da magnitude da deformação aplicada ou pela quantidade de deformação aplicada na amostra. Os autores também observaram que a magnitude de deformação das gotas parece ser independente da deformação total aplicada ao sistema, quando comparada com a distância entre as gotas, indicando que o efeito de cada deformação não influencia na distância entre as gotas. Deste modo, os autores concluíram que a interação hidrodinâmica entre as gotas é a principal responsável pela aproximação entre as mesmas. A Figura 53 apresenta a deformação de duas gotas sob deformação constante^[77].

Figura 53: Evolução de morfologia de duas gotas após ensaio de relaxação de tensão^[77]:
a) antes da aplicação da deformação, b) $t=0$ s, c) $t=45$ s, d) $t=90$ s, e) $t=180$ s, f) 360s,
g) 1.200s. Vista lateral

Okamoto *et al.*^[78] estudaram a recuperação da forma das gotas da fase dispersa após ensaios de relaxação de tensão na mistura polimérica de PS/PC. O poliestireno foi utilizado como fase dispersa e o policarbonato como matriz de alta viscosidade. Os autores realizaram ensaios de COPA e de relaxação de

tensão. Os ensaios de relaxação de tensão foram realizados nos regimes de viscoelasticidade linear e não linear, sendo que os resultados obtidos na região de viscoelasticidade linear foram comparados com os ensaios de COPA. Os autores observaram que os platôs secundários obtidos a partir de ensaios de COPA corroboraram com os platôs obtidos a partir de ensaios de relaxação de tensão, dentro da região de viscoelasticidade linear. A inclinação deste platô diminuiu com o aumento da deformação. Os autores também estudaram a variação do diâmetro da fase dispersa quando submetidos a mesma deformação e observaram que as gotas, com menor diâmetro, retornavam a forma esférica mais rapidamente que as gotas de maior diâmetro. Os autores concluíram que a existência deste platô é devida a deformação e a recuperação das gotas da fase dispersa.

Iza e Bousmina^[38] estudaram o comportamento reológico de relaxação de tensão da mistura polimérica de PB/PDMS na composição de 50/50. A deformação utilizada nos experimentos variou de 0,01 a 4,5. O comportamento de viscoelasticidade linear foi obtido até deformações menores que 1, para as quais o módulo de relaxação de tensão $G(t, \gamma)$ foi independente da deformação aplicada. Quando eram utilizadas deformações maiores que 1, $G(t, \gamma)$ diminuía com o aumento da deformação. A Figura 54 apresenta os resultados obtidos neste trabalho. Os autores também observaram os dois processos de relaxação: 1) rápida, relacionada com as fases puras e 2) lenta, relacionada com relaxação das gotas da fase dispersa. Os resultados também indicaram que a deformação da forma da gota da fase dispersa depende da magnitude da deformação aplicada. Quando eram utilizadas baixas deformações, a gota da fase dispersa deformava-se em elipsóide até retornar ao estado de equilíbrio esférico. Já quando eram aplicadas altas deformações, a gota da fase dispersa deformava-se em complexos tipos de formas até o retorno ao equilíbrio esférico. As formas típicas de morfologia obtidas neste caso, foram estudadas por Yamane *et al.*^[50].

Figura 54: Módulo de relaxação de tensão $G(t, \gamma)$ submetidos a várias deformações^[38].

Ansari *et al.*^[79] estudaram o comportamento reológico da blenda polimérica de poliestireno e polibutireno (PS/PB) com a adição do compatibilizante SBR. As amostras foram submetidas a ensaios de relaxação de tensão utilizando um reômetro de tensão/deformação controlada da Paar Physica. Os autores observaram que os resultados de relaxação de tensão das blendas compatibilizadas resultaram num aumento do módulo de relaxação para as composições 95/5 e 90/10. Já no caso da composição 80/20, os resultados do módulo de relaxação apresentaram uma diminuição com o aumento da adição de SBR. A função de amortecimento das blendas compatibilizadas ou não, foram calculadas e corroboraram com o princípio de separabilidade de tempo e deformação de Wagner^[55].

Van Pulvelde *et al.*^[43] estudaram o comportamento reológico da blenda de PIB/PDMS com a adição do copolímero em bloco de PIB-PDMS. Foram utilizadas duas concentrações (2 e 10 %) de copolímero em relação a massa da fase dispersa. Os autores observaram que a morfologia das blendas poliméricas compatibilizadas até concentrações de 2% (em relação a massa da fase dispersa),

resultava num alongamento do compatibilizante nas extremidades da gota após uma deformação de dois segundos e taxa de cisalhamento de 10s^{-1} .

Mechbal e Bousmina^[75] estudaram o efeito da adição de um compatibilizante em bloco na deformação da gota durante ensaios de relaxação em fluxos elongacionais, após o término do escoamento. Neste estudo foram utilizadas blendas de PMMA/PS na composição de 70/30, sendo o PS a fase dispersa. A concentração de compatibilizante foi selecionada de forma que estivesse abaixo e acima da concentração crítica de saturação da interface. Os resultados obtidos com as blendas compatibilizadas mostraram que baixas concentrações de copolímero (0,2 % em relação à massa da fase dispersa), as gotas da fase dispersa relaxavam mais rapidamente que a blenda sem adição de compatibilizante. Os pesquisadores observaram que as análises morfológicas apresentavam o mesmo tipo de morfologia apresentado, primeiramente, por Van Pulvelde *et al.*^[43]. Já quando eram adicionadas altas concentrações de compatibilizante (acima de 0,5% em relação à massa da fase dispersa) as gotas relaxavam mais lentamente, se comparadas com as gotas da fase dispersa da blenda polimérica sem adição de compatibilizante. A Figura 55 apresenta o comportamento de relaxação de tensão obtido no trabalho de Mechbal e Bousmina^[75] e a morfologia da mistura polimérica de PMMA/PS com 0,25% de P(S-*b*-MMA).

Figura 55: Módulo de relaxação de tensão $G(t, \gamma)$ das fases puras, da blenda PMMA/PS com e sem adição de compatibilizante. Morfologia obtida para a concentração de 0,25% de P(S-*b*-MMA) obtidos por Mechbal e Bousmina^[75].

Macaúbas *et al.*^[80] estudaram a recuperação da forma de uma gota de HCP numa matriz de PDMS quando submetidos a ensaios de relaxação de tensão. Os autores utilizaram um equipamento similar ao utilizado por Yamane *et al.*^[50]. A principal contribuição deste trabalho está relacionada com a determinação do tensor de interface (σ_{ij}), que fornece a orientação espacial média da interface da fase dispersa, com as várias formas que a gota da fase dispersa assume quando submetida a fluxos controlados de cisalhamento. Os autores compararam os resultados experimentais obtidos para a blenda HCP/PDMS e com os resultados obtidos através do desenvolvimento de suas predições teóricas. Eles concluíram que os resultados experimentais corroboraram com as predições teóricas obtidas.

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Ensaios de relaxação de tensão

Nesta parte, serão apresentados os resultados obtidos através de ensaios de relaxação de tensão. Em particular, tem sido avaliado o efeito da razão de viscosidade, da composição e da adição do compatibilizante P(S-*co*-MMA) no comportamento reológico em relaxação de tensão da mistura polimérica PMMA/PS.

As Figuras 56 e 57 apresentam os módulos de relaxação ($G(t, \gamma)$) em função do tempo para a mistura polimérica PMMA/PS₁ (80/20), nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, respectivamente, para as várias amplitudes de deformação. Pode-se observar que os módulos de relaxação de tensão da mistura polimérica de PMMA/PS₁ apresentaram três processos de relaxação: 1) rápida, antes de 1s, que pode ser associada com a relaxação das fases puras e 2) lenta, que pode ser associada com a relaxação das gotas da fase dispersa e uma terceira mais rápida. O segundo processo de relaxação, para amplitudes de deformação que correspondem ao regime de viscoelasticidade linear, corresponde a relaxação das gotas da fase dispersa descrita no Capítulo 4 pelo modelo de Paliernal^[2]. Resultados similares foram observados na literatura, como no trabalho de Okamoto *et al.*^[78] que estudaram o comportamento reológico da mistura polimérica de PS/PC (20/80) e no trabalho de Iza e Bousmina^[38] que estudaram o comportamento reológico e morfológico da blenda PIB/PDMS (50/50). Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que para valores de deformação menores que 0,75, o módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) permaneceu independente da deformação aplicada. Este tipo de comportamento é característico do regime de viscoelasticidade linear. Quando valores de deformação maiores que 0,75 foram aplicados na amostra, o módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) diminuía com o aumento da deformação aplicada, sendo este comportamento característico do regime de viscoelasticidade não linear. Pode-se observar também que em longos tempos, t_e ,

tempo terminal do platô, as curvas do módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) começaram a se sobrepor. Este fato pode ser explicado devido ao platô corresponder ao processo de relaxação das gotas quando deformadas. Aumentando-se a amplitude de deformação, as gotas da fase dispersa são mais deformadas resultando num aumento do comprimento do platô e conseqüentemente, numa sobreposição das curvas do módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$). Esta sobreposição não foi observada em estudos reportados na literatura, tanto para materiais de baixas de viscosidades quanto para materiais de altas viscosidades, onde a tensão resultante está acima do limite de resolução dos transdutores dos reômetros rotacionais^[38,39].

Figura 56: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS₁ (80/20), na temperatura de 200 °C

Figura 57: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS₁ (80/20), na temperatura de 220 °C

A Figura 58 apresenta um resumo dos resultados do comprimento e da inclinação do platô em função da amplitude de deformação, para a mistura polimérica de PMMA/PS₁ (80/20) na temperatura de 220 °C. Pode-se observar que o comprimento do platô aumenta linearmente com o aumento da amplitude de deformação. Este fato pode ser explicado devido ao comprimento do platô ser proporcional a deformação das gotas da fase dispersa. Pode-se observar também que a inclinação do platô diminui com o aumento da amplitude de deformação. Os resultados dos comprimentos e inclinações dos platôs obtidos na temperatura de 220 °C corroboraram com os resultados obtidos à temperatura de 200 °C^[81]. Os resultados obtidos neste trabalho, na temperatura 220 °C, corroboram com os trabalhos de Okamoto^[78] e Iza e Bousmina^[38], mas são contraditórios aos trabalhos de Doi e Ohta^[26] e Lee e Park^[27] que em suas teorias relataram um aumento da área interfacial com o aumento da taxa de relaxação. Quando a deformação aplicada aumenta, a área interfacial também sofre um aumento, entretanto, taxa de relaxação (comprimento e inclinação) diminui. Comparando-se os resultados obtidos na temperatura de 220 °C com os obtidos na temperatura de 200 °C^[81], foi observado que o comprimento do platô é menor e

a inclinação do platô é maior. Este fato pode ser explicado, pois em temperaturas elevadas a gota da fase dispersa tende a relaxar mais rapidamente que em temperaturas mais baixas. Devido às curvas do módulo de relaxação não apresentarem-se paralelas, a função de amortecimento não foi calculada neste trabalho.

Figura 58: Comprimento e inclinação do platô da mistura PMMA/PS₁ (80/20) na temperatura de 220 °C

5.2.1.1 Estudo do Efeito da Razão de Viscosidade

As Figuras 59 e 60 apresentam os módulos de relaxação do PMMA, PS e das quatro razões de viscosidade, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, respectivamente. Para efeitos de simplicidade e melhor visualização, as curvas apresentam-se coloridas e com apenas duas deformações. As deformações apresentadas correspondem ao regime de viscoelasticidade linear (a) e não linear (b). Pode-se observar que os módulos de relaxação da blenda polimérica de PMMA/PS₁ (90/10) e PMMA/PS₂ (90/10₍₂₎), com razões de viscosidade de 0,13 e 1,15, respectivamente, apresentaram o mesmo comportamento reológico. Observando as curvas reológicas das amostras, pode-se observar a presença de

três processos de relaxação: 1) rápida relaxação, antes de 1s, que pode ser associada com a relaxação do PMMA, 2) lenta relaxação, que pode ser associada com a relaxação das gotas da fase dispersa (PS) e uma mais rápida. Deste modo, o comportamento dos módulos de relaxação aparenta ser independente da razão de viscosidade, mas dependente da viscosidade da matriz, neste caso, o PMMA. O mesmo comportamento reológico foi observado nas temperaturas de 200 °C e 220 °C.

Figura 59: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS e dos materiais puros, a temperatura de 200 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear

Figura 60: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS e dos materiais puros, a temperatura de 220 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear

As Figuras 61 e 62 e a Tabela 15 apresentam os espectros e tempos de relaxação das misturas poliméricas de PMMA/PS nas temperaturas de 200 °C e 220 °C para diferentes razões de viscosidades, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que o aumento da viscosidade da matriz, ou seja, o menor valor de K , proporciona um aumento dos tempos de relaxação. Como apresentado no Capítulo 4, exceção pode ser feita aos resultados com viscosidade de 0,9; 2,4 e 3,4, que resultaram em tempos de relaxação não esperados. Como dito anteriormente, uma possível explicação sobre este fenômeno pode estar relacionada com a viscosidade da matriz, que é menor ou muito próxima da viscosidade da fase dispersa, ou seja, as gotas da fase dispersa não conseguem retornar a forma esférica após a deformação. Na Tabela 15 também são apresentados os valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C. Pode-se observar que os tempos de relaxação obtidos através dos ensaios de COPA e de relaxação de tensão não corroboraram. Esta diferença entre os resultados foi abordada no Capítulo 3, devido a uma diferença entre o uso das geometrias placa-placa e cone-placa.

Figura 61: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS à diferentes razões de viscosidade. Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 200 °C

Figura 62: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS à diferentes razões de viscosidade. Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] na temperatura de 220 °C

Tabela 15: Valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA e relaxação de tensão para a mistura polimérica de PMMA/PS.

Composição	K	COPA - τ_F (s)		Relaxação de Tensão - τ_F (s)	
		<i>Placa – Placa</i>		<i>Cone – Placa</i>	
		200 °C	220 °C	200 °C	220 °C
90/10 ₁	0,13	2,95	-	11,5	-
	0,30	-	1,45	-	1,9
10/90 ₁	7,5	2,2	-	*	-
	3,4	-	1,0	-	2,3
90/10 ₂	1,1	1,1	-	12,5	-
	0,40	-	1,45	-	3,4
10/90 ₂	0,9	0,9	-	10,4	-
	2,4	-	2,15	-	4,0

*Não detecção do tempo de relaxação

5.2.1.2 Estudo do Efeito da Composição

As Figuras 63 e 64 apresentam os módulos de relaxação do PMMA, PS e de três diferentes composições das misturas poliméricas de PMMA/PS₁ (70/30, 80/20 e 90/10), nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, respectivamente. Para efeitos de simplicidade e melhor visualização, as curvas apresentam-se coloridas e com apenas duas deformações. As deformações apresentadas correspondem ao regime de viscoelasticidade linear (a) e não linear (b). Analisando as Figuras 63 e 64 pode-se observar que o módulo de relaxação $G(t, \gamma)$ das misturas aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa. O aumento da concentração da fase dispersa resulta num aumento do raio das gotas da fase dispersa. Estas gotas maiores, por sua vez, relaxam mais lentamente, resultando num aumento do módulo de relaxação $G(t, \gamma)$.

Pode-se observar também que o módulo de relaxação do PMMA e do PS₁ apresenta apenas um processo de relaxação. Já no caso das diferentes composições da blenda polimérica de PMMA/PS₁, pode-se observar a presença de dois processos de relaxação: 1) relaxação independente da composição da blenda, pois é caracterizado pelas fases puras dos materiais e 2) processo de relaxação associado com a relaxação das gotas da fase dispersa.

Figura 63: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS₁ na temperatura de 200 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear

Figura 64: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS₁ na temperatura de 220 °C. (a) Região de viscoelasticidade linear, (b) Região de viscoelasticidade não linear

A Figura 65 apresenta o comprimento e a inclinação do platô em função da concentração de fase dispersa adicionada à mistura polimérica de PMMA/PS₁ na temperatura de 220 °C, para uma deformação de 3. Pode-se observar que o comprimento do platô aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa. Pode-se observar também que a inclinação do platô diminui com o aumento da concentração de fase dispersa. Estes dois fenômenos podem ser explicados, pois aumentando-se a concentração da fase dispersa, as gotas de PS tornam-se maiores e seu processo de relaxação mais lento. Para concentrações de fase dispersa acima de 20 %, observa-se que o comprimento e a inclinação do platô não aumentaram linearmente com o aumento da fase dispersa. Este fato pode ser explicado devido à coalescência da fase dispersa para essas concentrações^[51]. Os resultados obtidos na temperatura de 220 °C corroboram com os resultados obtidos na temperatura de 200 °C e os mesmos foram submetidos à publicação^[81].

Figura 65: Comprimento e inclinação do platô da mistura PMMA/PS₁ na temperatura de 220 °C

As Figuras 66 e 67 e a Tabela 6 apresentam os espectros e tempos de relaxação das misturas poliméricas de PMMA/PS₁, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C para diferentes razões de viscosidades, respectivamente. Os espectros de relaxação foram calculados através do método de regressão não-linear de Honerkamp e Weese^[3] para as amostras submetidas à deformação de 0,75, dentro do regime de viscoelasticidade linear. Pode ser visto que os tempos de relaxação diminuem com a diminuição da concentração da fase dispersa.

Figura 66: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] a temperatura de 200 °C

Figura 67: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ em diferentes composições. Software J.Honerkamp, J. Weese^[3] a temperatura de 220 °C

A Tabela 6 apresenta os valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA (placas paralelas) e de relaxação de tensão (cone-placa), nas temperaturas de 200 °C e 220 °C. Pode-se observar que os tempos de relaxação não corroboraram para os diferentes tipos de ensaios. Pode-se observar também

que os tempos de relaxação da geometria cone-placa, para a composição 80/20, concordaram para ensaios de relaxação de tensão e COPA. Independente da diferença entre os tempos de relaxação nos diferentes tipos de ensaios, pode-se observar que os tempos de relaxação da forma da gota dispersa (τ_F) diminuem com a diminuição da concentração da blenda polimérica. Como dito anteriormente, este fenômeno ocorre devido à diminuição das gotas da fase dispersa (menor concentração da blenda polimérica), que ao serem deformadas (elipsóide), necessitam de um menor tempo para voltarem ao seu estado de repouso (gota).

Tabela 6: Valores dos tempos de relaxação obtidos a partir de ensaios de COPA e relaxação de tensão para a mistura polimérica de PMMA/PS.

Composição	COPA τ_F (s)	Relaxação de Tensão – τ_F (s)	COPA τ_F (s)	Relaxação de Tensão – τ_F (s)
	<i>Placa – Placa</i>	<i>Placa – Placa</i>	<i>Cone – Placa</i>	<i>Cone – Placa</i>
70/30	26,6	28,3	46,7	34,5
80/20	8,6	9,3	23,5	19,5
90/10	2,95	3,1	13,0	9,5

5.2.1.3 Estudo do Efeito da Adição do Compatibilizante P(S-co-MMA)

As Figuras 68 e 69 apresentam os módulos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS₁ com a adição de diferentes concentrações de P(S-co-MMA). Para efeitos de simplicidade e melhor visualização, as Figuras 68 e 69 correspondem ao regime de viscoelasticidade linear e não linear, respectivamente. Pode-se observar que os módulos de relaxação aumentam com o aumento da adição de P(S-co-MMA). Comportamento similar foi observado nos resultados obtidos por COPA e foram reportados no Capítulo 4. Mechbal e Bousmina^[75] estudaram o comportamento de relaxação de tensão em fluxos de extensão de

misturas poliméricas de PS/PMMA (30/70) com a adição de um copolímero em bloco e também observaram que o módulo de relaxação aumenta com o aumento da adição de compatibilizante. Ansari *et al.*^[79] estudaram o comportamento de relaxação de tensão para a mistura de PS/PB com a adição do copolímero em bloco de SBR. Os autores observaram que altas composições de fase dispersa (80/20) adicionadas à blenda compatibilizada, resultavam numa diminuição do módulo de relaxação com o aumento de compatibilizante. Já em baixas composições de fase dispersa (95/5 e 90/10), o módulo de relaxação aumentava com o aumento da adição de compatibilizante.

Figura 68: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS₁ (80/20) e adicionadas concentrações de P(S-*co*-MMA) na temperatura de 200 °C. Região de viscoelasticidade linear

Figura 69: Módulo de relaxação da mistura PMMA/PS₁ (80/20) e adicionadas concentrações de P(S-*co*-MMA) na temperatura de 200 °C. Região de viscoelasticidade não linear

A Figura 70 apresenta o comprimento e a inclinação do platô em função da adição de diferentes concentrações de P(S-*co*-MMA) à mistura polimérica de PMMA/PS₁, para uma deformação de 3. Estes resultados foram obtidos pela Dra. Adriana M. C. de Souza no trabalho em colaboração, na ocasião da elaboração do artigo científico sobre relaxação de tensão em misturas poliméricas, submetido à publicação^[81] e são apresentados neste trabalho para uma melhor discussão dos resultados acima apresentados. Pode-se observar que o comprimento do platô diminui com o aumento da adição de compatibilizante. Este fato pode ser explicado, pois a adição de compatibilizante proporciona uma redução da elasticidade da gota quando deformada. Observando a Figura 70 nota-se que não houve uma grande diminuição na inclinação do platô como nas Figuras 58 e 65. A possível explicação se deve ao compatibilizante atrasar o processo de relaxação devido à dois fatores: (1) diminuição das gotas da fase dispersa com o aumento de P(S-*co*-MMA) e (2) redistribuição do copolímero na interface da gota deformada.

A Figura 71 apresenta as micrografias e histogramas obtidos após ensaios de relaxação de tensão para a mistura polimérica de PMMA/PS₁ (80/20) sem

adição de compatibilizante e adicionada com 0,25 e 8 % (em relação à massa da fase dispersa) de P(S-*co*-MMA). Estes resultados foram obtidos pelas Dras. Adriana M. C. de Souza e Ticiane S. Valera, ambas realizando o seu trabalho de Pós-Doutorado no Laboratório de Análises, Reologia e Processamento de Materiais Poliméricos da USP, sob supervisão do Prof.^a Dr.^a Nicole R. Demarquette, e são apresentados para uma melhor ilustração e interpretação dos resultados. Um manuscrito reportando esses resultados foi submetido à publicação^[81]. Pode-se observar que o aumento da adição de agente compatibilizante proporcionou uma diminuição do alongamento da fase dispersa.

Os resultados obtidos com as amostras compatibilizadas com o copolímero P(S-*co*-MMA), obtidos neste trabalho, foram similares aos obtidos por Mechbal e Bousmina^[75], que estudaram a relaxação de tensão da mistura polimérica de PMMA/PS (70/30) compatibilizada com copolímero em bloco quando este copolímero em bloco possuía massa molar abaixo do entrelaçamento, mas diferem dos resultados dos mesmos autores, quando utilizaram um copolímero em bloco com massas molares acima do entrelaçamento. Neste caso, os autores mostraram um processo de relaxação mais rápido quando a adição de compatibilizante era inferior à concentração de saturação da interface. Este tipo de comportamento não foi observado neste trabalho.

Figura 70: Comprimento e inclinação do platô da mistura PMMA/PS₁ em diferentes concentrações de P(S-co-MMA) na temperatura de 200 °C

80/20

80/20/0.25

80/20/8

Figura 71: Morfologia e histograma da mistura PMMA/PS₁ em diferentes concentrações de P(S-*co*-MMA) na temperatura de 200 °C, logo após aplicada a deformação^[81].

As Figuras 72 e 73 apresentam os espectros de relaxação obtidos a partir de ensaios de relaxação de tensão, no regime de viscoelasticidade linear, para a

mistura polimérica de PMMA/PS₁ (80/20 e 90/10) com a adição de P(S-*co*-MMA) na temperatura de 200 °C. Os gráficos contendo os espectros de relaxação apresentam apenas quatro curvas de amostras compatibilizadas à temperatura de 200 °C, para uma melhor visualização e são apresentados a seguir.

Nota-se que os espectros de relaxação apresentam apenas dois picos para cada blenda: um pico associado às fases puras e outro pico associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa. Devido aos picos de relaxação do PMMA e do PS apresentarem um valor muito próximo, no espectro de relaxação das misturas poliméricas, esses picos estão sobrepostos. Nos resultados obtidos, não foi observada a presença do terceiro pico (τ_β), relacionado à relaxação do compatibilizante. Uma possível explicação para este fenômeno pode ser relacionada com a parte experimental do ensaio de relaxação de tensão, pois o tempo total e de confiabilidade do ensaio foi de 20 segundos, para o caso da blenda polimérica PMMA/PS₁ (90/10) na temperatura de 200 °C. Este tempo, relativamente pequeno, não possibilita a observação do τ_β , já que o mesmo ocorre em tempos grandes.

Figura 72: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ (80/20) em concentrações de P(S-*co*-MMA). Software J.Honerkamp, J. Weesel^[3] a temperatura de 200 °C

Figura 73: Espectro de relaxação ponderado da mistura polimérica PMMA/PS₁ (90/10) em concentrações de P(S-*co*-MMA). Software J.Honerkamp, J. Weesel^[3] a temperatura de 200 °C

A Tabela 16 apresenta os tempos de relaxação obtidos para a mistura polimérica PMMA/PS₁ (80/20 e 90/10) com a adição do copolímero P(S-*co*-MMA).

Através das Figuras 72 e 73 e da Tabela 16 pode-se observar, que para um valor fixo de concentração de compatibilizante que o τ_F aumenta com o aumento da concentração da blenda polimérica. Este fato ocorre, pois quando a concentração da fase dispersa é alta, o diâmetro das gotas aumenta e o processo de relaxação torna-se mais lento. Pode-se observar também que para a composição 90/10, nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, os valores de τ_F obtidos a partir de ensaios de relaxação de tensão, não apresentaram mudanças significativas, permanecendo o mesmo tempo de relaxação da amostra sem adição de compatibilizante. Uma possível explicação pode estar relacionada com a baixa concentração de fase dispersa, onde a mesma retorna a forma esférica muito rapidamente.

Tabela 16: Tempos de relaxação da mistura polimérica de PMMA/PS₁ a diferentes concentrações de compatibilizante adicionados a blenda polimérica.

		COPA		Relaxação de Tensão	
		<i>Placa – Placa</i>		<i>Cone – Placa</i>	
	C	τ_F / τ_β (s) 200 °C	τ_F / τ_β (s) 220 °C	τ_F / τ_β (s) 200 °C	τ_F / τ_β (s) 220 °C
80/20 ₁	0	8,63	2,9	19,5	4,5
	0,25	9,2	**	20,3	4,71
	0,5	9,7	**	20,7	5,6
	1	9,7	**	22,9	5,2
	2	9,5	**	24,5	5,6
	8	13,75	**	31,0	6,8
90/10 ₁	0	2,96	2,0	9,5	1,9
	0,25	2,30/*	0,9/15,2	9,8	2,0
	0,5	2,30/*	0,9/12,4	9,9	1,97
	1	2,25/*	0,87/10,25	9,8	2,3
	2	2,20/*	0,9/9,25	9,8	2,1
	4	2,1/38,1	0,8/6,2	10,1	2,8
	8	1,93/25,5	0,95/3,6	10,3	2,8
	10	1,88/13,2	–	–	–

* não observado; ** não realizado

Capítulo 6: Considerações Finais

Neste trabalho foi estudada a influência da concentração de fase dispersa, da razão de viscosidade e da adição de compatibilizantes (estatístico e bloco) na morfologia e no comportamento reológico da blenda polimérica de PMMA/PS. Os resultados experimentais obtidos são resumidos abaixo.

Análises Morfológicas

- Misturas poliméricas de PMMA/PS, nas concentrações de fase dispersa de 5 a 30%, compatibilizadas ou não, apresentam uma morfologia de dispersão de gotas em uma matriz contínua. A adição de copolímero estatístico P(S-*co*-MMA) e de copolímero em bloco P(S-*b*-MMA) na mistura polimérica resulta numa diminuição do tamanho da fase dispersa até uma concentração crítica, na qual ocorre a saturação, a partir deste ponto a interface está saturada pelo copolímero.
- Os raios volumétricos das misturas poliméricas compatibilizadas com os copolímeros P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA) foram semelhantes.

Viscoelasticidade Linear

Misturas poliméricas de PMMA/PS com diferentes razões de viscosidade, concentrações de fase dispersa e adicionadas com os copolímeros P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA) foram testadas em ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). As principais conclusões foram:

- Os resultados obtidos com a geometria cisalhante de placas paralelas não corroboram com os resultados obtidos com a geometria cisalhante de cone-placa para as blendas poliméricas devido à possível mudança de morfologia durante os ensaios.
- O módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) e o tempo de relaxação da forma da fase dispersa (τ_F) aumentam com o aumento da viscosidade da matriz (η_m).

- O módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) da mistura polimérica da PMMA/PS aumenta com o aumento da concentração de fase dispersa.
- O módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) apresenta um platô secundário só para altas concentrações de fase dispersa, de 20 a 30%, para a blenda PMMA/PS, a partir do qual é possível avaliar a tensão interfacial entre o PMMA e o PS.
- Os espectros da relaxação da mistura polimérica PMMA/PS, sem adição de compatibilizantes, apresentam três picos característicos: dois relacionados com as fases puras (PMMA e PS) e outro pico associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa (τ_F).
- Os tempos de relaxação da forma da gota da fase dispersa (τ_F) diminuem com a diminuição da concentração de fase dispersa. Isto se deve, à diminuição do diâmetro das gotas da fase dispersa que, ao serem deformadas necessitam de um menor tempo para voltarem ao seu estado de repouso.
- O módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) da mistura polimérica da PMMA/PS, compatibilizadas com os copolímeros P(S-*co*-MMA) e P(S-*b*-MMA), aumenta com o aumento da adição de compatibilizante.
- O módulo de armazenamento ($G'(\omega)$) da mistura polimérica PMMA/PS, na concentração 80/20, compatibilizada com o copolímero P(S-*co*-MMA) apresenta um platô secundário.
- Os espectros de relaxação das misturas poliméricas PMMA/PS compatibilizadas com o P(S-*co*-MMA), nas composições 85/15 e 80/20, apresentam três picos característicos: dois relacionados com as fases puras (PMMA e PS) e outro pico associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa (τ_F). Nas composições 90/10 e 95/05, e no caso das blends compatibilizadas com o P(S-*b*-MMA) foram observados a presença de um

pico adicional (τ_β) aos três anteriores. Este quarto pico está relacionado com a presença do copolímero na interface entre o PMMA e o PS.

- O tempo de relaxação do copolímero na interface entre o PMMA e o PS, τ_β , diminui com o aumento da adição dos compatibilizantes P(S-*co*-MMA) e do P(S-*b*-MMA).

Viscoelasticidade Não Linear

Misturas poliméricas de PMMA/PS com diferentes razões de viscosidade, concentrações de fase dispersa e nas quais foi adicionado o copolímero P(S-*co*-MMA) foram testadas em ensaios de relaxação de tensão. As principais conclusões foram:

- Os módulos de relaxação ($G(t, \gamma)$) da mistura polimérica PMMA/PS apresentam três processos de relaxação: 1) rápida relaxação, antes de 1s, que pode ser associada com a relaxação do PMMA, 2) lenta relaxação, que pode ser associada com a relaxação das gotas da fase dispersa (PS) evidenciada pela presença de um platô na curva do módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) e uma terceira mais rápida.
- O comprimento e da inclinação do platô da curva do módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$) para as misturas poliméricas de PMMA/PS mostram que o aumento da concentração da fase dispersa proporciona um aumento do comprimento e uma diminuição da inclinação do platô.
- Os módulos de relaxação ($G(t, \gamma)$) da mistura polimérica PMMA/PS compatibilizadas aumentam com o aumento da adição de P(S-*co*-MMA).
- As análises do comprimento e da inclinação do platô do módulo de relaxação ($G(t, \gamma)$), para as misturas poliméricas compatibilizadas mostram que o aumento da adição de P(S-*co*-MMA) proporciona uma diminuição do comprimento do platô e sua inclinação não foi significativa, se comparada com os resultados obtidos para o efeito da composição.

Capítulo 7: Conclusões

Nesta pesquisa foi estudada a adição de dois diferentes agentes compatibilizantes na mistura polimérica de PMMA/PS. A eficiência dos agentes compatibilizantes foi avaliada a partir do estudo do comportamento morfológico e reológico. A adição dos agentes compatibilizantes, na mistura polimérica de PMMA/PS, proporcionou uma diminuição do raio volumétrico da fase dispersa. Deste modo, ensaios reológicos, nos regimes de viscoelasticidade linear e não linear, foram utilizados com intuito de se confirmar a eficiência dos agentes compatibilizantes quando adicionados à mistura polimérica.

Os resultados, no regime de viscoelasticidade linear, mostraram um diminuição dos valores de tensão interfacial entre os componentes da blenda com o aumento da adição da concentração de agente compatibilizante. Observou-se também que os espectros de relaxação das misturas poliméricas compatibilizadas possuem quatro tempos de relaxação: dois relacionados com as fases puras (PMMA e PS), um terceiro pico (τ_F) associado a relaxação da forma das gotas da fase dispersa (τ_F) e o pico adicional τ_β , que está relacionado com a relaxação do compatibilizante na interface das fases matriz e dispersa.

Os resultados obtidos no regime de viscoelasticidade não linear, indicaram que o aumento da adição do agente compatibilizante estatístico na mistura polimérica de PMMA/PS, resulta numa relaxação mais rápida das gotas da fase dispersa. Esta relaxação mais rápida é relacionada com a capacidade do agente compatibilizante de inibir a deformação das gotas da fase dispersa quando submetidas à ensaios de relaxação de tensão. Deste modo, o aumento da concentração de adição de agente compatibilizante resulta numa menor deformação das gotas da fase e conseqüentemente, uma relaxação mais rápida das gotas da fase dispersa.

A partir dos resultados obtidos, nos regimes de viscoelasticidade linear e não linear, foi possível concluir que os agentes compatibilizantes utilizados neste trabalho possuem características equivalentes a agentes compatibilizantes utilizados comercialmente, pois os mesmos proporcionaram: melhora de adesão

entre os componentes, diminuição do tamanho da fase dispersa, boa estabilidade da morfologia e uma diminuição da tensão interfacial^[10,15-19].

Capítulo 8: Sugestões para Trabalhos Futuros

Alguns temas de pesquisa que podem tomar como ponto de partida os resultados obtidos neste trabalho são:

- Estudar a influência da geometria cisalhante no comportamento reológico, no regime de viscoelasticidade linear, de misturas poliméricas.
- Estudar a influência da arquitetura do copolímero P(S-*b*-MMA) no comportamento reológico da blenda polimérica de PMMA/PS, tanto no regime de viscoelasticidade linear quanto no regime de viscoelasticidade não linear.
- Estudar a influência da adição de uma argila como possível compatibilizante no comportamento reológico da mistura polimérica de PMMA/PS.

Referências Bibliográficas

1. Bousmina, M., *Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions*. Rheologica Acta, 1999. **38**(1): p. 73-83.
2. Palierne, J.F., *Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial-Tension*. Rheologica Acta, 1990. **29**(3): p. 204-214.
3. Honerkamp, J. and J. Weese, *A Nonlinear Regularization Method for the Calculation of Relaxation Spectra*. Rheologica Acta, 1993. **32**(1): p. 65-73.
4. Jacobs, U., et al., *Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties*. Journal of Rheology, 1999. **43**(6): p. 1495-1509.
5. Utracki, L.A., *Polymer Alloys and Blends*. 1990, Munich: Hanser Publishers.
6. Utracki, L.A., *A Commercial Polymer Blends*. 1998, London: Chapman & Hall.
7. Demarquette, N.R., *Interfacial Tension in polymer Blends: Measurements and Analysis*. 1994, McGill University: Montreal, Canada.
8. Demarquette, N.R., et al., *Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers*. Polymer Engineering and Science, 2003. **43**(3): p. 670-683.
9. Macaubas, P.H.P. and N.R. Demarquette, *Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers*. Polymer, 2001. **42**(6): p. 2543-2554.
10. Souza, A.M.C. and N.R. Demarquette, *Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends*. Polymer, 2002. **43**(14): p. 3959-3967.
11. Souza, A.M.C. and N.R. Demarquette, *Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends*. Polymer, 2002. **43**(4): p. 1313-1321.
12. Valera, T.S., A.T. Morita, and N.R. Demarquette, *Study of morphologies of PMMA/PP/PS ternary blends*. Macromolecules, 2006. **39**(7): p. 2663-2675.
13. Yee, M., P.S. Calvao, and N.R. Demarquette, *Rheological behavior of poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-ran-PS*. Rheologica Acta, 2007. **46**(5): p. 653-664.
14. Paul, D.R. and S. Newman, *Polymer Blends*. Vol. I e II. 1978, New York: Academic Press.
15. Sundararaj, U. and C.W. Macosko, *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends - the Effects of Concentration and Compatibilization*. Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.

16. Cigana, P., B.D. Favis, and R. Jerome, *Diblock copolymers as emulsifying agents in polymer blends: Influence of molecular weight, architecture, and chemical composition*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1996. **34**(9): p. 1691-1700.
17. Lepers, J.C. and B.D. Favis, *Interfacial tension reduction and coalescence suppression in compatibilized polymer blends*. Aiche Journal, 1999. **45**(4): p. 887-895.
18. Lepers, J.C., B.D. Favis, and C. Lacroix, *The influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1999. **37**(9): p. 939-951.
19. Lepers, J.C., B.D. Favis, and R.J. Tabar, *The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1997. **35**(14): p. 2271-2280.
20. Demarquette, N.R. and M.R. Kamal, *Influence of maleation of polypropylene on the interfacial properties between polypropylene and ethylene-vinyl alcohol copolymer*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **70**(1): p. 75-87.
21. Riemann, R.E., H.J. Cantow, and C. Friedrich, *Interpretation of a new interface-governed relaxation process in compatibilized polymer blends*. Macromolecules, 1997. **30**(18): p. 5476-5484.
22. Vinckier, I., J. Mewis, and P. Moldenaers, *Immiscible polymer blends: Processing and blend structure*. Bulletin Des Societes Chimiques Belges, 1996. **105**(12): p. 799-804.
23. Minale, M., J. Mewis, and P. Moldenaers, *Study of the morphological hysteresis in immiscible polymer blends*. Aiche Journal, 1998. **44**(4): p. 943-950.
24. Minale, M., P. Moldenaers, and J. Mewis, *Effect of shear history on the morphology of immiscible polymer blends*. Macromolecules, 1997. **30**(18): p. 5470-5475.
25. Jackson, N.E. and C.L. Tucker, *A model for large deformation of an ellipsoidal droplet with interfacial tension*. Journal of Rheology, 2003. **47**(3): p. 659-682.
26. Doi, M. and T. Ohta, *Dynamics and Rheology of Complex Interfaces .1*. Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(2): p. 1242-1248.
27. Lee, H.M. and O.O. Park, *Rheology and Dynamics of Immiscible Polymer Blends*. Journal of Rheology, 1994. **38**(5): p. 1405-1425.
28. Lacroix, C., M. Grmela, and P.J. Carreau, *Relationships between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and ethylene copolymers under shear flow*. Journal of Rheology, 1998. **42**(1): p. 41-62.

29. Maffettone, P.L. and M. Minale, *Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1998. **78**(2-3): p. 227-241.
30. Grmela, M., M. Bousmina, and J.F. Palierne, *On the rheology of immiscible blends*. Rheologica Acta, 2001. **40**(6): p. 560-569.
31. Bousmina, M., et al., *Rheology of polymer blends: non-linear model for viscoelastic emulsions undergoing high deformation flows*. Rheologica Acta, 2001. **40**(6): p. 538-551.
32. Yu, W. and M. Bousmina, *Ellipsoidal model for droplet deformation in emulsions*. Journal of Rheology, 2003. **47**(4): p. 1011-1039.
33. Ait-Kadi, A., et al., *High performance structured polymer barrier films obtained from compatibilized polypropylene/ethylene vinyl alcohol blends*. Polymer Engineering and Science, 2007. **47**(7): p. 1114-1121.
34. Takahashi, Y., et al., *Experimental Tests of the Scaling Relation for Textured Materials in Mixtures of 2 Immiscible Fluids*. Journal of Rheology, 1994. **38**(3): p. 699-712.
35. Guenther, G.K. and D.G. Baird, *An evaluation of the Doi-Obata theory for an immiscible polymer blend*. Journal of Rheology, 1996. **40**(1): p. 1-20.
36. Vinckier, I., P. Moldenaers, and J. Mewis, *Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow*. Journal of Rheology, 1996. **40**(4): p. 613-631.
37. Iza, M. and M. Bousmina, *Damping function for narrow and large molecular weight polymers: comparison with the force-balanced network model*. Rheologica Acta, 2005. **44**(4): p. 372-378.
38. Iza, M. and M. Bousmina, *Nonlinear rheology of immiscible polymer blends: Step strain experiments*. Journal of Rheology, 2000. **44**(6): p. 1363-1384.
39. Iza, M., M. Bousmina, and R. Jerome, *Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends*. Rheologica Acta, 2001. **40**(1): p. 10-22.
40. Macaubas, P.H.P., N.R. Demarquette, and J.M. Dealy, *Nonlinear viscoelasticity of PP/PS/SEBS blends*. Rheologica Acta, 2005. **44**(3): p. 295-312.
41. Van Hemelrijck, E., et al., *The effect of block copolymer architecture on the coalescence and interfacial elasticity in compatibilized polymer blends*. Journal of Rheology, 2005. **49**(3): p. 783-798.
42. Van Hemelrijck, E., P. Van Puyvelde, and P. Moldenaers, *Rheology and morphology of highly compatibilized polymer blends*. Macromolecular Symposia, 2006. **233**: p. 51-58.
43. Van Puyvelde, P., et al., *Effect of Marangoni stresses on the deformation and coalescence in compatibilized immiscible polymer blends*. Polymer Engineering and Science, 2002. **42**(10): p. 1956-1964.

44. Van Puyvelde, P., S. Velankar, and P. Moldenaers, *Rheology and morphology of compatibilized polymer blends*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001. **6**(5-6): p. 457-463.
45. Velankar, S., et al., *Effect of compatibilization on the breakup of polymeric drops in shear flow*. Journal of Rheology, 2001. **45**(4): p. 1007-1019.
46. Moan, M., et al., *Rheological properties and reactive compatibilization of immiscible polymer blends*. Journal of Rheology, 2000. **44**(6): p. 1227-1245.
47. Eastwood, E.A. and M.D. Dadmun, *Multiblock copolymers in the compatibilization of polystyrene and poly(methyl methacrylate) blends: Role of polymer architecture*. Macromolecules, 2002. **35**(13): p. 5069-5077.
48. Yee, M., *Estudo da Influência da Adição do Copolímero Estatístico P(S-co-MMA) no Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/PS*. 2003, Universidade de São Paulo: São Paulo.
49. Underwood, E.E., *Quantitative Stereology*. 1970: Addison-Wesley.
50. Yamane, H., et al., *Observation of deformation and recovery of poly(isobutylene) droplet in a poly(isobutylene)/poly(dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain*. Journal of Rheology, 1998. **42**(3): p. 567-580.
51. Calvao, P.S., M. Yee, and N.R. Demarquette, *Effect of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PMMA/PS and PMMA/PP blends*. Polymer, 2005. **46**(8): p. 2610-2620.
52. Carreau, P.J., D.C.R. De Kee, and R.P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*. 1997, Munich: Hanser Publishers.
53. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. 1980, Madison: John Wiley & Sons Inc.
54. Dealy, J. and P.C. Saucier, *Rheology in Plastics Quality Control*. 2000, Munich: Hanser Publishers.
55. Dealy, J. and K.F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Application*. 1999, Dordrech: Kluwer Academic Publishes.
56. Velankar, S., et al., *Steady-shear rheological properties of model compatibilized blends*. Journal of Rheology, 2004. **48**(4): p. 725-744.
57. Wang, J. and S. Velankar, *Strain recovery of model immiscible blends: effects of added compatibilizer*. Rheologica Acta, 2006. **45**(5): p. 741-753.
58. Friedrich, C. and Y.Y. Antonov, *Interfacial relaxation in polymer blends and gibbs elasticity*. Macromolecules, 2007. **40**(4): p. 1283-1289.
59. Asthana, H. and K. Jayaraman, *Rheology of reactively compatibilized polymer blends with varying extent of interfacial reaction*. Macromolecules, 1999. **32**(10): p. 3412-3419.

60. Shi, D., et al., *Relaxation behavior of polymer blends with complex morphologies: Palierne emulsion model for uncompatibilized and compatibilized PP/PA6 blends*. Polymer, 2006. **47**(13): p. 4659-4666.
61. Fahrlander, M., et al., *Rheological behavior of PS-melts containing surface modified PMMA-particles*. Rheologica Acta, 2001. **40**(1): p. 1-9.
62. Van Hemelrijck, E., et al., *Interfacial elasticity and coalescence suppression in compatibilized polymer blends*. Journal of Rheology, 2004. **48**(1): p. 143-158.
63. Sailer, C. and U.A. Handge, *Melt viscosity, elasticity, and morphology of reactively compatibilized polyamide 6/styrene-acrylonitrile blends in shear and elongation*. Macromolecules, 2007. **40**(6): p. 2019-2028.
64. Schiessel, H. and A. Blumen, *Mesoscopic Pictures of the Sol-Gel Transition - Ladder Models and Fractal Networks*. Macromolecules, 1995. **28**(11): p. 4013-4019.
65. Heymans, N., *Hierarchical models for viscoelasticity: Dynamic behaviour in the linear range*. Rheologica Acta, 1996. **35**(5): p. 508-519.
66. Huo, Y.L., G. Groeninckx, and P. Moldenaers, *Rheology and morphology of polystyrene/polypropylene blends with in situ compatibilization*. Rheologica Acta, 2007. **46**(4): p. 507-520.
67. Demarquette, N.R., *Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers*. International Materials Reviews, 2003. **48**(4): p. 247-269.
68. Oldroyd, J.G., *The Elastic and Viscous Properties of Emulsions and Suspensions*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1953. **218**(1132): p. 122-132.
69. Huitric, J., et al., *Effect of reactive compatibilization on droplet coalescence in shear flow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2007. **145**(2-3): p. 139-149.
70. Graebling, D., R. Muller, and J.F. Palierne, *Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt - Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids*. Macromolecules, 1993. **26**(2): p. 320-329.
71. Van Puyvelde, P., et al., *Effect of reactive compatibilization on the interfacial slip in nylon-6/EPR blends*. Polymer Engineering and Science, 2003. **43**(1): p. 71-77.
72. Gramespacher, H. and J. Meissner, *Interfacial-Tension between Polymer Melts Measured by Shear Oscillations of Their Blends*. Journal of Rheology, 1992. **36**(6): p. 1127-1141.
73. Taylor, G.I., *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1932. **138**(834): p. 41-48.

74. Taylor, G.I., *The formation of emulsions in definable fields of flow*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1934. **146**(A858): p. 0501-0523.
75. Mechbal, N. and M. Bousmina, *Effect of copolymer addition on drop deformation during uniaxial elongation and during relaxation after cessation of flow*. Macromolecules, 2007. **40**(4): p. 967-975.
76. Macosko, C.W., H.K. Jeon, and T.R. Hoyer, *Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization*. Progress in Polymer Science, 2005. **30**(8-9): p. 939-947.
77. Okamoto, K., et al., *Hydrodynamic interaction and coalescence of two droplets under large step shear strains*. Polymer, 2008. **49**(8): p. 2014-2017.
78. Okamoto, K., et al., *Shape recovery of a dispersed droplet phase and stress relaxation after application of step shear strains in a polystyrene polycarbonate blend melt*. Journal of Rheology, 1999. **43**(4): p. 951-965.
79. Ansari, M., A. Haghtalab, and M.A. Semsarzadeh, *Effects of compatibilization on rheological properties of PS/PB blends and investigation of Doi-Ohta scaling relationship in double start-up of shear experiments*. Rheologica Acta, 2006. **45**(6): p. 983-993.
80. Macaubas, P.H.P., et al., *Shape and structure recovery of an LCP droplet under a large step strain: observation and stress calculation*. Rheologica Acta, 2007. **46**(7): p. 921-932.
81. Yee, M.; Souza, A.M.C.; Valera, T.S.; Demarquette, N.R.; Stress Relaxation Behavior of PMMA/PS Polymer Blends. Submetido à revista Rheologica Acta (2008)

APÊNDICE 1

Técnica de Polimerização Radicalar Controlada ATRP
(Polimerização radicalar por transferência atômica).

Texto elaborado por: Dra. Marli Luiza Tebaldi de Sordi e Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Reagentes utilizados nas reações da síntese dos diblocos PS-b-PMMA e metodologias de purificação:

Os monômeros (metacrilato de metila, estireno, N-vinilcaprolactama e ácido acrílico), solventes (THF, tolueno e anisol), o iniciador para ATRP - isobutirato de 2-bromoetila (EB $\bar{B}$) e o ligante - Pentametil dietilenotriamina (PMDETA), foram purificados via destilação a vácuo antes de sua utilização. O ácido ascórbico, e o brometo de cobre(II) foram usados conforme recebidos. O brometo de cobre(I) (CuBr) foi purificado para eliminar resíduos de cobre (II), da seguinte forma: 10 g de CuBr foram lavados com cinco frações de 25 mL de ácido acético, três frações de 30 mL de álcool etílico absoluto, e seis frações com 15 mL de éter etílico destilado. Após, foi seco sob vácuo e guardado em atmosfera de N₂.

Síntese do macroiniciador PS

Na primeira etapa foram sintetizados os homopolímeros de PS que foram utilizados como Macroiniciadores (MI) nas sínteses dos copolímeros de bloco. A figura esquemática da síntese de um macroiniciador do tipo PS ou PMMA está mostrada no Esquema X. Num balão adaptado com septo de borracha e desgaseificado com nitrogênio durante 15 minutos colocou-se quantidade suficiente de CuBr, ligante, monômero, solvente (tolueno) e iniciador. A mistura foi novamente desgaseificada por mais 15 minutos. Após esse período o sistema reacional foi deixado sob agitação na temperatura desejada 80 °C. Após o término da reação o material foi dissolvido em THF. O polímero foi precipitado em metanol e seco sob vácuo na temperatura ambiente.

Na segunda etapa os homopolímeros de PS foram utilizados como MI para a síntese dos copolímeros PS-*b*-PMMA, conforme mostrado no Esquema X. O procedimento foi o mesmo utilizado para a síntese dos homopolímeros descrita anteriormente exceto que o iniciador EBiB foi substituído pelo macroiniciador PS. As reações de copolimerização foram realizadas na temperatura de 100°C. O método de purificação dos copolímeros de bloco foi o mesmo utilizado para os homopolímeros.

Esquema X. Síntese dos copolímeros dibloco PMMA-*b*-PS.

MLT 68

PS- macroiniciador
Mn = 13.400
PDI = 1.09

PS-PMMA
Mn = 23.200
PDI = 1.38

Composição (RMN) aproximadamente: 50:50