

CÁSSIA ALVES DE FREITAS

**ESTUDO DA MORFOLOGIA
DE MISTURAS POLIMÉRICAS TERNÁRIAS
DE PP/PS/PMMA COMPATIBILIZADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2005

OK



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Relatório de Defesa

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Cassia Alves de Freitas no Programa: Engenharia Metalúrgica, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 18 dias do mês de abril de 2005, realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Cassia Alves de Freitas, apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia - Área: Engenharia Metalúrgica e de Materiais, intitulada:

"Estudo da morfologia de misturas poliméricas ternárias de PP/PS/PMMA compatibilizadas"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Vínculo do Docente	Sigla da Unidade	Resultado
Nicole Raymonde Demarquette	Presidente	EP	APROVADA ✓
Reinaldo Giudici	Titular	EP	APROVADA ✓
Adriana Martinelli Catelli de Souza	Titular	Docente Externo	APROVADA ✓
Resultado Final: < APROVADA			
Parecer da Comissão Julgadora			

Eu, Elisabete Aparecida F da Silva Ramos *Elisabete Ramos*, Técnico Acadêmico, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 18 dias do mês de abril de 2005.

Reinaldo Giudici
Reinaldo Giudici

Adriana Martinelli Catelli de Souza
Adriana Martinelli Catelli de Souza

Nicole Raymonde Demarquette
Nicole Raymonde Demarquette
Orientador(a)

CONFERI COM O ORIGINAL
TÓS-GRADUAÇÃO - EPUSP

Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

Nos termos do artigo 110, do RG-USP, encaminhe-se o presente relatório à CPG, para homologação.

Impresso em: 15/04/2005

Codpes/Or.
2143528
PMT

CÁSSIA ALVES DE FREITAS

**ESTUDO DA MORFOLOGIA
DE MISTURAS POLIMÉRICAS TERNÁRIAS
DE PP/PS/PMMA COMPATIBILIZADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

Orientadora
Profa. Dra. Nicole Raymonde
Demarquette

São Paulo
2005

DEDALUS - Acervo - EPBC



31200033732

BC

Universidade de São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FD- 3989

Freitas, Cássia Alves de

Estudo da Morfologia de Misturas Poliméricas Ternárias
PP/PS/PMMA Compatibilizadas, São Paulo, 2005.

147p

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Misturas Poliméricas 2. Compatibilização 3. Morfologia de
Misturas Poliméricas 4. Tensão Interfacial 5. Reologia I. Universidade de
São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais. II. t

RESUMO

As propriedades das misturas poliméricas ternárias, bem como de quaisquer misturas poliméricas dependem de sua morfologia. No caso de misturas poliméricas ternárias, a morfologia dos materiais pode ser prevista através da avaliação da tensão interfacial entre os polímeros. Neste trabalho, misturas poliméricas ternárias PP/PS/PMMA (polipropileno, poliestireno, poli(metacrilato) de metila) compatibilizadas com copolímeros *graftizados* PP-g-PS e PP-g-PMMA, e copolímero tribloco SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) foram estudadas. Para prever a morfologia, foram avaliadas a tensão interfacial entre PP/PS e a influência da adição de compatibilizante na tensão interfacial entre estes dois polímeros. Os dados de tensão interfacial entre PP/PMMA e PS/PMMA, assim como a influência da adição de compatibilizante na tensão interfacial entre os polímeros acima mencionados necessária para previsão da morfologia das misturas poliméricas ternárias, foram extraídos da literatura. A tensão interfacial entre PP e PS e a influência da adição de compatibilizante na tensão interfacial entre estes dois polímeros foram avaliadas utilizando-se o método reológico que consiste da análise do comportamento reológico das misturas poliméricas quando submetido a cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. A tensão interfacial pode ser avaliada 1) ajustando modelos de emulsão nas curvas reológicas ou 2) analisando o espectro de relaxação das misturas poliméricas. Foi utilizada a mistura polimérica PP/PS (80/20) e a concentração dos copolímeros adicionados variou entre 2 e 25%, em relação à fase dispersa. A composição da mistura polimérica ternária foi PP/PS/PMMA (80/15/5) e a concentração de copolímero foi de 10% em relação a uma das fases dispersas, dependendo do copolímero.

A morfologia das misturas ternárias foi analisada experimentalmente e teoricamente utilizando-se modelos fenomenológicos que prevêem a morfologia em função da tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica binária (do coeficiente de espalhamento, da minimização da energia livre e das tensões normais). A morfologia foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. A evolução da morfologia em função do tempo de processamento também foi observada. O ajuste aos modelos de emulsão nas curvas reológicas não foi bem sucedido, uma vez que as misturas poliméricas apresentaram coalescências das gotas da fase dispersa. O espectro de relaxação para as misturas poliméricas não compatibilizadas e compatibilizadas com os copolímeros *graftizados* apresentou três tempos de relaxação característicos e para as compatibilizadas com SEBS, quatro, correspondendo às fases puras da mistura polimérica, a forma das gotas da fase dispersa e ao processo de relaxação do copolímero. Os valores desses tempos foram utilizados para avaliar a tensão interfacial entre PP/PS e a influência da adição dos compatibilizantes na tensão interfacial entre estes polímeros. Foi observado que a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração de copolímero. Esses valores foram utilizados para prever a morfologia das misturas poliméricas ternárias. A morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o PMMA está dentro e na superfície do PS, dentro da matriz PP. Os resultados mostraram que os modelos fenomenológicos do coeficiente de espalhamento, minimização da energia livre e das tensões normais corroboraram satisfatoriamente as morfologias obtidas experimentalmente, exceto para a compatibilização com o copolímero *graftizado* PP-g-PMMA (50/50). Muito se deve ao fato de que estes modelos não consideram a composição da mistura ternária, e, além disso, a precisão dos cálculos de tensão interfacial. Os resultados de evolução de morfologia mostraram que nos instantes iniciais do

processamento a fase PMMA encontra-se na superfície do PS. Ao longo do tempo, o PMMA vai sendo encapsulado pelo PS, embora ainda continue na superfície do PS ao final da mistura.

ABSTRACT

The properties of the ternary polymer blends, as well as of any polymer blends depend on their morphologies. In the case of ternary polymer blends, the morphology of the materials can be predicted through using the values of interfacial tension between the components of the blend. In this work, ternary polymer blends PP/PS/PMMA (polypropylene, polystyrene, polymethylmethacrylate) compatibilized with graft copolymer PP-g-PS and PP-g-PMMA, and triblock copolymer SEBS (styrene-ethylene-butylene-styrene) were studied. To predict the morphology of the blends studied, the interfacial tension between PP/PS and the influence of the addition of compatibilizer on the interfacial tension between those two polymers was evaluated. The interfacial tension between PP/PMMA and PS/PMMA, as well as the influence of the addition of compatibilizer on the value of interfacial tension among these polymers, necessary to predict the morphology of the ternary polymer blends, were taken from the literature. The interfacial tensions for compatibilized and non compatibilized PP/PS blends were evaluated using the rheological method that consists of analyzing the rheological behavior of the blend when submitted to small amplitude oscillatory shear. The interfacial tension can be inferred from the rheological measurements fitting the rheological data to emulsion models or analyzing the relaxation spectrum of the blends that presents relaxation times that are directly proportional to the value of interfacial tension between the polymers forming the blends. To infer the interfacial tension between PP and PS a 80/20 blend was used. The concentration of copolymer added to the blend varied from 2 to 20% with respect to the dispersed phase. The composition of the ternary polymer blend was

PP/PS/PMMA (80/15/5) and the copolymer concentration was of 10% with respect to the dispersed phase, depending of the copolymer. The morphologies of the ternary polymer blends were predicted using the phenomenological models that predict the morphology of the blend as a function of the interfacial tension between the components of blend (spreading coefficient, free energy minimization and normal tensions). The morphologies were studied experimentally by scanning electron microscopy (SEM). The evolution of the morphology as a function of time of processing was also studied. The rheological emulsion model did not fit the rheological behavior of the binary blends studied most likely due to coalescence of the drops of the dispersed phase during small amplitude oscillatory shear. The relaxation spectra of the non compatibilized blends and of the blends compatibilized using graft copolymers presented three relaxation times whereas the relaxation spectrum of the blends compatibilized with SEBS presented four relaxation times. Two of these relaxation times corresponded to the pure phases of the blend, one to the relaxation of the shape of the dispersed phase when sheared (third relaxation time) and to the process of relaxation of the compatibilizer (fourth time). The values of those relaxation times were used to evaluate the interfacial tension between PP/PS and the influence of the addition of the compatibilizers on the interfacial tension between those polymers. It was observed that the interfacial tension decreases with the increase of the copolymer concentration. The values of interfacial measured in this work as well as the ones from the literature were used to predict the morphology of the ternary polymer blends. A core-shell morphology with PS as shell and PMMA as core was observed experimentally. All the phenomenological models corroborated the experimental results, except for the case of compatibilization with PP-g-PMMA. Most likely due to the fact that they

do not take into consideration the composition of the ternary blend and due to the imprecision in the values of interfacial tension. The results of evolution of morphology showed that in the initial instants of the processing, PMMA is at the surface of PS. With time PMMA starts to be encapsulated by PS, although it still continues in the surface of the PS at the end of the mixture.

*Dedico este trabalho
aos meus pais Willany e Geanete,
à minha irmã Fabiana, à minha avó Geny e
à memória dos meus avós Anália, Geraldo e Severino.
Só posso dizer que sou eternamente grata e que
esta conquista é tanto minha
quanto de vocês.*

*“Na simplicidade da vida,
conquistamos as nobres e complexas obras...”*

(Cássia Alves de Freitas)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir-me sonhar, apesar das desilusões; caminhar, apesar dos obstáculos; lutar, apesar das barreiras, acreditar, acima de tudo; viver.

Aos meus pais, Willany e Geanete. A vocês, não existem palavras que possam traduzir toda a minha gratidão. Não há valor material que me permita retribuir, pois todo o conhecimento e educação que vocês me deram ninguém jamais poderá tirar de mim. É a maior herança que conquistei.

À minha avó Geny por tudo o que fez, e ainda faz, na minha vida, ao lado de minha mãe, ajudando a me educar. Qualquer tentativa de agradecimento seria muito pequena e não refletiria tudo aquilo que a senhora representa para mim.

À minha avó Anália que sempre me apoiou e incentivou nos estudos. Sua vida é um exemplo de mulher de coragem. Acompanhou-me durante parte deste trabalho. E hoje, ao lado de Deus, quero lembrar que este trabalho tem um pouco de seu carinho.

À minha irmã Fabiana. Um ser abençoado por Deus. É a amiga de todas as horas. Discussões, sempre existem, mas que servem para mostrar que o amor fraternal é maior de que tudo.

Ao meu cãozinho Phary. Com ele percebi que, às vezes, as palavras não têm importância, e que gestos valem muito mais. Demonstra todo seu carinho ao seu modo de ser.

Aos meus tios e tias, Geanézio e Olga, Luiz (Lula) e Sarrandra, e Alzira. Estiveram ao meu lado ao longo desta longa caminhada.

Gostaria de agradecer também a todo pessoal do laboratório: Augusto, Caio, Flávia, Guilhermino, Guillermo, Irina, Juliana, Luciana, Márcio (que me apresentou o Laboratório), Paty, Peri, Predrag, Raphael, Ricardinho (cerâmica), Rodrigo, Roger, Sendy, Ticiane. Agradecer também a Clarice e Vinícius do MEV, Danilo (técnico) além de todos os professores, pós-graduandos e funcionários, desde o mais humilde ao mais qualificado. Um agradecimento em forma de melodia aos cantores do Coral da Poli. A música é um alimento para alma e cantar ao lado de todos é um enorme prazer.

À galera da FEI: Alemão, Ana Paola, Leonardo, Mané de Mec. Flu, Marcos, Rodrigo, e, principalmente, aos professores Milton Gomes e Cláudio Pascale que me acompanham desde o início e são as pessoas em quem posso confiar sempre. Parte do que sou hoje, como profissional, devo a vocês.

Mas existem alguns nomes que merecem um agradecimento especial. Nicole Raymonde Demarquette, minha orientadora, com seu pequeno filho Patrick. Embora não me conhecesse, confiou em mim e acreditou no meu trabalho. Direcionou-me nos caminhos certos a serem trilhados em um trabalho de pesquisa. Toda a minha gratidão será insuficiente para retribuir a confiança depositada em minha pessoa.

Lincoln provou que juventude e experiência podem caminhar juntas. Agradeço por toda a ajuda e conselhos que me deu durante estes dois anos. Foram muito importantes dentro da nossa convivência em grupo.

Danilo Carastan é o amigo de infância, mas que apenas conheci depois do 20 anos de idade. Pessoa de um coração nobre e generoso. A sua forma de tratar aqueles que estão ao seu lado o torna um amigo como poucos.

Professor Doutor Ricardo Aurélio da Costa. Nos últimos meses de faculdade, me abriu a mente para o que viria depois dela. As suas aulas de polímeros foram muito importantes, porém, mais importantes do que elas foram as lições de experiência profissional que adquiri em nosso convívio, além de ter acreditado no meu futuro como engenheira e pesquisadora.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro e a Polibrasil, Innova, Metacril, Basell e Shell Química pelo fornecimento dos materiais utilizados nesta pesquisa.

Peço a Deus que abençoe a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, que caminharam ao meu lado em todos os momentos ou que apenas cruzaram o meu caminho.

E a vida continua...

SÚMULA CURRICULAR

Formação Acadêmica

- ❖ Engenheira Química formada pela Faculdade de Engenharia Industrial, 2002.

Prêmios

- ❖ Prêmio CREA-SP de Formação Profissional, Honra ao Mérito, conferido pelo Conselho Regional de Engenharia e Arquitetura – São Paulo (CREA-SP) em 13/08/2002.
- ❖ Prêmio Lavoisier, Honra ao Mérito, conferido pelo Conselho Regional de Química - IV Região (CRQ-IV) em 13/08/2002.
- ❖ Honra ao Mérito, conferido pelo Colégio Padre Anchieta, pelo excelente desempenho escolar durante o 2º Grau.

Bolsas Obtidas

- ❖ Bolsista de Mestrado, organização financiadora FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Projeto nº 02/10253-9).
- ❖ Bolsista de Auxílio Educacional (Monitoria), organização financiadora FCA - Fundação de Ciências Aplicadas.

Desempenho no Exame Nacional de Cursos

- ❖ Nota Individual: A, Nota da Instituição: B.

Congressos com apresentação de trabalho

- ❖ Freitas, C. A. de; Demarquette, N. R., Linear Viscoelastic Behaviour of Compatibilized PP/PS Blends, Americas Regional Meeting of The Polymer Processing Society, PPS-2004, Florianópolis, SC, Brazil, November 7-10, 2004, p. 545-546, CD-ROM.

Congressos sem apresentação de trabalho

- ❖ I Seminário “Indústria do Plástico”, Valor Econômico, realizado em 06 de outubro de 2004, em São Paulo, SP, Brasil.

Atividades Exercidas

Monitoria / Complementação Educacional

Mecânica dos Fluidos e Termodinâmica e Transmissão do Calor

Departamento de Energética – FEI

Fevereiro de 1999 a Dezembro de 2000

Cursos Extracurriculares

- ❖ Princípios Básicos de Quimiometria – Planejamento Fatorial de Experimentos e Otimização, FEI, no período de 27 de novembro a 07 de dezembro de 2000, em São Bernardo do Campo, SP, Brasil.
- ❖ Gestão Empresarial, SEBRAE, no período de 28 a 31 de agosto de 2000, em São Bernardo do Campo, SP, Brasil.

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
19	13ª	polifenileno óxido de poliestireno	polióxido de fenileno / poliestireno
65	3ª	superpostos	deslocados
65	7ª	apenas 2	3
65	8ª	dois	três
65	10ª	terceiro	quarto
89	23ª	4.22.	4.21.
91	9ª	Para	para
95	1ª da Tabela 4.16.	$G_{PS+PMMA}$, $G_{PS/PMMA}$, $G_{PMMA/PS}$	$G_{PS+PMMA} (Nm)$, $G_{PS/PMMA} (Nm)$, $G_{PMMA/PS} (Nm)$
98	5ª	Haaque	Iaake
100	1ª da Tabela 4.18.	R_i	R_{ii}
100	1ª da Tabela 4.18.	$G_{PS+PMMA}$, $G_{PS/PMMA}$, $G_{PMMA/PS}$	$G_{PS+PMMA} (Nm)$, $G_{PS/PMMA} (Nm)$, $G_{PMMA/PS} (Nm)$
100	2ª a 6ª	1,41	1,26
100	4ª da Tabela 4.18.	$6,38 \times 10^{-13}$	$6,36 \times 10^{-13}$
100	5ª da Tabela 4.18.	$7,19 \times 10^{-13}$	$7,00 \times 10^{-13}$
100	5ª da Tabela 4.18.	PMMA e PS separados	PMMA engloba PS
100	6ª da Tabela 4.18.	$6,23 \times 10^{-13}$	$6,24 \times 10^{-13}$
102	5ª da Tabela 4.19.	PMMA e PS separados	PMMA engloba PS
126	6ª da Tabela D.2.	9	i
126	6ª da Tabela D.2.	10	j

Notas

Página 36

No caso em que $\beta_{20} = 0$, o mesmo é substituído por β_{10} .

Página 56

A partir de 10% de adição de copolímero o comportamento das misturas poliméricas ternárias é razoavelmente constante. Assim, foi estipulada a concentração de 10% de adição para as misturas poliméricas ternárias.

Página 80

Para a avaliação da tensão interfacial, a partir dos valores do quarto pico de relaxação, através de um sistema de duas equações, (51) e (52), e duas incógnitas, γ e β_{20} , são gerados dois valores de γ , denominados γ_1 e γ_2 .

Página 81

O programa Maple 8.0 ao fazer o cálculo destes sistemas de equações, em alguns casos, não obtém um par de valores, para γ e β_{20} , o qual fornece um resultado matemático com significado físico.

Página 93

Referência (Luzinov; Pagnoulle; Jérôme (2000))

LUZINOV, I.; PAGNOULLE, C.; JÉRÔME, R. Ternary polymer blend with core-shell dispersed phases: effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties. **Polymer**, v.41, n.19, p.7099-109, 2000.

Página 145

Ano da quarta referência: 2001

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Objetivos Específicos	2
1.3. Organização do Trabalho.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Misturas poliméricas ternárias	4
2.2. Fatores que influem nas morfologias de misturas poliméricas binárias	15
2.3. Compatibilização de misturas poliméricas.....	19
2.4. Avaliação da tensão interfacial entre polímeros através de dados reológicos.....	22
2.4.1. Generalidades sobre métodos de medição da tensão interfacial	23
2.4.2. Princípio do Método Reológico.....	24
2.4.2.1.. Módulo Complexo de Cisalhamento	24
2.4.2.2.. Espectro de Relaxação	28
2.4.3. Avaliação da tensão interfacial em misturas poliméricas compatibilizadas a partir de dados reológicos.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Materiais utilizados	39

3.2.	Obtenção das misturas poliméricas	40
3.3.	Caracterização das morfologias das misturas poliméricas obtidas	44
3.4.	Ensaio Reológico	45
3.4.1.	Procedimentos	45
3.4.2.	Medidas Reológicas	46
3.4.2.1.	Estabilidade dos Polímeros Puros	46
3.4.2.2.	Determinação da Região de Viscoelasticidade Linear	46
3.4.2.3.	Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes	48
3.4.3.	Análises reológicas	49
3.4.3.1.	Viscosidade de Cisalhamento Zero	49
3.4.3.2.	Espectro de Relaxação	50
4.	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES	51
4.1.	Misturas poliméricas binárias PP/PS	51
4.1.1.	Morfologia	51
4.1.2.	Reologia	58
4.1.2.1.	Estudo da estabilidade dos polímeros puros	58
4.1.2.2.	Determinação da Região de Viscoelasticidade Linear	59
4.1.2.3.	Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes	60

4.1.2.4. Avaliação da Viscosidade de Cisalhamento zero.....	61
4.1.2.5. Avaliação do Espectro de Relaxação.....	63
4.1.2.6. Cálculos da Tensão Interfacial.....	72
4.1.2.6.1. Análises pelos modelos de Palierne (1990, 1991) e Bousmina (1999).....	72
4.1.2.6.2. Análise pelo Espectro de Relaxação.....	76
4.2. Misturas Poliméricas Ternárias PP/PS/PMMA.....	82
4.2.1. Morfologia.....	82
4.2.1.1. Estudo da evolução da morfologia das misturas poliméricas ternárias.....	83
4.2.1.2. Previsão da Morfologia das Misturas Poliméricas Ternárias.....	91
4.2.1.2.1. Modelo Fenomenológico do Coeficiente de Espalhamento de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988).....	91
4.2.1.2.2. Modelo Fenomenológico da Minimização da Energia Interfacial de Guo et al. (1997).....	94
4.2.1.2.3. Modelo Fenomenológico das Tensões Normais de Reignier; Favis; Heuzey (2003).....	96
5. CONCLUSÕES.....	103
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
7. ANEXOS.....	107
Anexo A: Procedimentos de Cálculo do Espectro de Relaxação..	107

Anexo B: Influência do número de pontos por década.....	112
Anexo C: Espectros de Relaxação.....	117
Anexo D: Valores obtidos para os tempos de relaxação da forma das gotas da fase dispersa	125
Anexo E: Morfologias obtidas para as misturas poliméricas ternárias	130
8. REFERÊNCIAS.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. - Espalhamento de um polímero C sobre um polímero B, ambos imersos na matriz de um polímero A.....	5
Figura 2.2.- Figura esquemática mostrando três estruturas possíveis para uma mistura polimérica ternária no equilíbrio (Guo et al. (1997)).....	8
Figura 2.3. – Representação do mecanismo de coalescência de gotas Newtonianas (Macaúbas,2003).....	17
Figura 2.4. - Relação entre número de capilaridade (D) e razão de viscosidades (K) (Wu (1987)).....	18
Figura 2.5. - Agente compatibilizante melhora a adesão interfacial entre os polímeros	20
Figura 2.6. - Elemento Viscoelástico do Modelo de Maxwell (Carreau; Kee; Chhabra (1997)).....	28
Figura 2.7. - Relaxação de tensões.....	29
Figura 2.8. - Espectro de Relaxação para uma mistura polimérica (PP/PS) (90/10) (Macaúbas; Demarquette (2001)).....	33
Figura 3.1. - Esquema da câmara de mistura com seus respectivos rotores.....	41
Figura 3.2. - Esquema da prensa.....	43
Figura 3.3. - Amostra após prensagem.....	43
Figura 3.4. - Amostra fraturada.....	44
Figura 3.5. - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
Figura 3.6. - Micrografia após tratamento manual da imagem.....	45
Figura 3.7. - Geometria de placas paralelas com amostra carregada no reômetro rotacional.....	45
Figura 3.8. - Determinação da região viscoelasticidade linear.....	47

Figura 3.9. - Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) para o PP a 200°C.....	49
Figura 3.10. – Curva da viscosidade em função da taxa de deformação	50
Figura 4.1. – Morfologia para a mistura polimérica binária PP/PS (80/20).....	51
Figura 4.2. - PP/PS (80/20) +5% PP-g-PS (70/30).....	52
Figura 4.3. - PP/PS (80/20) +20% PP-g-PS (70/30).....	54
Figura 4.4. - PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30).....	55
Figura 4.5. – Gráfico comparativo das curvas de emulsão do três copolímeros	56
Figura 4.6. – Estabilidade térmica para a mistura polimérica PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30).....	58
Figura 4.7. - Espectro de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45).....	63
Figura 4.8. - Espectro de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30).....	64
Figura 4.9. - Espectro de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS.....	64
Figura 4.10. – Espectros de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45), em um intervalo de frequência de 300 – 0,0019 rad/s.....	70
Figura 4.11. – Espectros de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30), em um intervalo de frequência de 300 – 0,0019 rad/s.....	70
Figura 4.12. – Espectros de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS, em um intervalo de frequência de 300 – 0,0019 rad/s	71

Figura 4.13. – Viscoelasticidade Linear da mistura PP/PS (80/20) e modelo de Palierne a 200°C	73
Figura 4.14. - Viscoelasticidade Linear da mistura PP/PS (80/20) e modelo de Bousmina a 200°C.....	74
Figura 4.15. – Imagens microscópicas que mostram a coalescência de algumas gotas para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada (100 x).....	75
Figura 4.16. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA não compatibilizada.....	84
Figura 4.17. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + PP-g-PS (55/45).....	85
Figura 4.18. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + PP-g-PS (70/30).....	86
Figura 4.19. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + PP-g-PMMA (50/50).....	87
Figura 4.20. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + SEBS	88
Figura 4.21. - Esquema da evolução da morfologia das misturas poliméricas ternárias	90
Figura 4.22. - Primeira diferença de tensão normal para PP, PS e PMMA	97
Figura 4.23. - Esquema da câmara de mistura com os respectivos raios geométricos...	98
Figura 4.24. - Obtenção dos valores de N_1 em função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$	99
Figura A. 1. - Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada.....	107
Figura A. 2. - Espectro de Relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada, a partir dos módulos dinâmicos G' , G''	108

Figura A. 3. - Procedimento para a obtenção do espectro ponderado	108
Figura A. 4. - Espectro de Relaxação Ponderado para a visualização dos tempos de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada.....	109
Figura A. 5. - Comparação das funções presentes no programa do reômetro.....	111
Figura B. 1. - Módulo de Armazenamento G' para o PS	113
Figura B. 2. - Módulo de Perda G'' para o PS	113
Figura B. 3. - Viscosidade η para o PS.....	114
Figura C. 1. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 2% PP-g-PS (55/45)	117
Figura C. 2. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% PP-g-PS (55/45)	117
Figura C. 3. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 10% PP-g-PS (55/45)	118
Figura C. 4. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 20% PP-g-PS (55/45)	118
Figura C. 5. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (55/45)	119
Figura C. 6. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 2% PP-g-PS (70/30)	119
Figura C. 7. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% PP-g-PS (70/30)	120
Figura C. 8. - Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 10% PP-g-PS (70/30)	120

Figura C. 9.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 20% PP-g-PS (70/30).....	121
Figura C. 10.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30).....	121
Figura C. 11.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 2% SEBS	122
Figura C. 12.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% SEBS	122
Figura C. 13.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 10% SEBS	123
Figura C. 14.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 20% SEBS	123
Figura C. 15.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 25% SEBS	124
Figura D. 1. - Escala de frequência para um ensaio de COPA.....	129
Figura E. 1.- PP/PS/PMMA, 7min, ataque com ácido acético.....	130
Figura E. 2.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 7min, ataque com ácido acético.....	130
Figura E. 3.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 7min, ataque com ácido acético.....	130
Figura E. 4.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 7min, ataque com ácido acético	131
Figura E. 5.- PP/PS/PMMA/SEBS, 7min, ataque com ácido acético.....	131
Figura E. 6.- PP/PS/PMMA, 8min, ataque com ácido acético	131
Figura E. 7.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 8min, ataque com ácido acético.....	132

Figura E. 8.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 8min, ataque com ácido acético.....	132
Figura E. 9.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50),8min, ataque com ácido acético	132
Figura E. 10.- PP/PS/PMMA/SEBS, 8min, ataque com ácido acético	133
Figura E. 11.- PP/PS/PMMA, 9min, ataque com ácido acético.....	133
Figura E. 12.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 9min, ataque com ácido acético.....	133
Figura E. 13.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 9min, ataque com ácido acético.....	134
Figura E. 14.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 9min, ataque com ácido acético	134
Figura E. 15.- PP/PS/PMMA/SEBS, 9min, ataque com ácido acético	134
Figura E. 16.- PP/PS/PMMA, 10min, ataque com ácido acético	135
Figura E. 17.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 10min, ataque com ácido acético...135	
Figura E. 18.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 10min, ataque com ácido acético...135	
Figura E. 19.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 10min, ataque com ácido acético	136
Figura E. 20.- PP/PS/PMMA/SEBS, 10min, ataque com ácido acético.....	136
Figura E. 21.- PP/PS/PMMA, 11min, ataque com ácido acético	136
Figura E. 22.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 11min, ataque com ácido acético ..137	
Figura E. 23.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 11min, ataque com ácido acético ..137	
Figura E. 24.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 11min, ataque com ácido acético	137
Figura E. 25.- PP/PS/PMMA/SEBS, 11min, ataque com ácido acético.....	138

Figura E. 26.- PP/PS/PMMA, 12min, ataque com ácido acético.....	138
Figura E. 27.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 12min, ataque com ácido acético ..	138
Figura E. 28.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 12min, ataque com ácido acético ..	139
Figura E. 29.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 12min, ataque com ácido acético	139
Figura E. 30.- PP/PS/PMMA/SEBS, 12min, ataque com ácido acético.....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. - Morfologias possíveis para uma mistura polimérica ternária (Favis; Reignier (2000))	7
Tabela 2.2. - Esquema mostrando três estruturas possíveis para uma mistura polimérica ternária no equilíbrio (Guo et al. (1997))	9
Tabela 3.1. - Propriedades dos materiais utilizados	39
Tabela 3.2. - Misturas poliméricas binárias	40
Tabela 3.3. - Misturas poliméricas ternárias	41
Tabela 4.1. - Análise morfológica	53
Tabela 4.2. - Valores de R_{∞} e n_1 obtidos pela na equação 55	57
Tabela 4.3. - Determinação da tensão para o ensaio de COPA	59
Tabela 4.4. - Viscosidades de cisalhamento zero determinadas com 6 pontos por década	62
Tabela 4.5. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada	66
Tabela 4.6. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45)	66
Tabela 4.7. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30)	67
Tabela 4.8. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS.....	67
Tabela 4.9. - Raio volumétrico médio obtido a partir dos tempos de relaxação (λ_{T_i}) obtidos experimentalmente	69

Tabela 4.10. – Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada	77
Tabela 4.11. - Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45) ..	78
Tabela 4.12. - Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30) ..	79
Tabela 4.13. - Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS.....	80
Tabela 4.14. - Tensões interfaciais para avaliação da previsão de morfologia.....	91
Tabela 4.15. - Valores estimados do coeficiente de espalhamento de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988)	92
Tabela 4.16. - Previsão da morfologia pela minimização da energia interfacial de Guo et al. (1997)	95
Tabela 4.17. - Tensões Normais dos polímeros utilizados neste trabalho numa taxa de cisalhamento de $34,42 \text{ s}^{-1}$	99
Tabela 4.18. - Variáveis utilizadas no cálculo para a previsão da morfologia através do modelo fenomenológico das tensões normais de Reignier; Favis; Heuzey (2003), sob taxa de cisalhamento constante	100
Tabela 4.19. - Resumo de todas as previsões dos modelos e morfologia experimental	102
Tabela B. 1.- Viscosidades de cisalhamento zero em função do número de pontos por década	115
Tabela D. 1.- Dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada	125

Tabela D. 2. - Dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45)	126
Tabela D. 3. - Dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30)	127
Tabela D. 4. - Dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS

COPA	Cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
LCP	Polímero Líquido Cristalino
PC	Policarbonato
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PP	Polipropileno
PPO	Polióxido de fenileno
PS	Poliestireno
SAN	Copolímero estireno-acrilo-nitrila
SBS	Copolímero estireno-butadieno-estireno
SEBS	Estireno-etileno-butadieno-estireno
SEP	Copolímero estireno-etileno-propileno
TMPC	Poli (carbonato de tetrametila)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação
$\dot{\gamma}_{R_{1/2}}$	Taxa de cisalhamento em $R_{1/2}$
ω	Frequência
σ	Tensão de cisalhamento resultante do elemento viscoelástico do modelo de Maxwell
λ_{β}	Tempo de relaxação do compatibilizante
$\lambda_{\beta 2}$	Tempo de retardação do compatibilizante
β'	Módulo complexo de dilatação da interface
β''	Módulo complexo de cisalhamento da interface
σ_0	Tensão de cisalhamento inicial do elemento viscoelástico do modelo de Maxwell
β_{10} e β_{20}	Módulos de cisalhamento interfacial
λ_F	Tempo de relaxação das gotas da fase dispersa
λ_{F2}	Tempo de retardação da forma das gotas dispersa
σ_i	Tensão interfacial entre o meio 1 e o meio 2
η_m	Viscosidade da matriz
σ_{si}	Tensão superficial do material i
σ_{si}^d	Componente não polar da tensão superficial do material i
σ_{si}^p	Componente polar da tensão superficial do material i
β	Relação entre R_{cc} e R_{ic}
ϕ	Fração volumétrica da fase dispersa
ϕ_i	Fração em volume de cada gota da fase dispersa

γ_0	Amplitude de deformação constante aplicada ao material durante um cisalhamento
γ_{ij}	Tensão interfacial entre os polímeros i e j
η	Viscosidade da mistura polimérica
η_0	Viscosidade de cisalhamento zero
η_d	Viscosidade da fase dispersa
η_m	Viscosidade da fase matriz
λ	Tempo de relaxação
λ_1	Tempo de relaxação da forma de gotas dispersas
λ_{ij}	Coefficiente de espalhamento do polímero j sobre o polímero i
μ_i	Potencial químico para o polímero i
σ_{dm}	Tensão interfacial dinâmica de uma gota do fluido d na matriz m
σ_{dm}^0	Tensão interfacial na ausência do escoamento
A_{ij}	Área da interface entre os polímeros i e j
D	Número de capilaridade
d_{\min}	Diâmetro mínimo das gotas da fase dispersa
exp	Experimental
G	Energia livre
-g-	<i>Graftizado</i> (enxertado)
G(t)	Módulo de relaxação do espectro discreto
G*	Módulo complexo de cisalhamento
G*_d	Módulo complexo de cisalhamento da fase dispersa
G*_m	Módulo complexo de cisalhamento da matriz

G_0	Módulo de cisalhamento inicial do elemento viscoelástico
G_b'	Módulo de armazenamento da mistura polimérica
G_b''	Módulo de perda da mistura polimérica
G_d'	Módulo de armazenamento da fase dispersa
G_d''	Módulo de perda da fase dispersa
G_e	Constante de elasticidade da mola no modelo de Maxwell
G_i	Módulo de cisalhamento do elemento i
G^k	Energia livre do <i>bulk</i>
G_m'	Módulo de armazenamento da fase matriz
G_m''	Módulo de perda da fase matriz
G_r	Módulo de relaxação
G^α	Energia livre da interface
k	Polímero A ou B
K	Razão entre as viscosidades da fase dispersa e da fase matriz
n	Índice da lei de potência
n_1	Coefficiente que determina a eficiência do compatibilizante na mistura polimérica
$N_{1,d}$	Primeira diferença de tensão normal da fase dispersa
$N_{1,i}$	Primeira diferença da tensão normal do componente i
$N_{1,m}$	Primeira diferença de tensão normal da fase matriz
n_i	Número de moles do polímero i
R	Raio das gotas da fase dispersa
$-r-$	Randômico
R_∞	Raio médio para uma concentração infinita de compatibilizante

R_0	Raio médio da fase dispersa para a mistura sem compatibilizante
$R_{1/2}$	Valor médio entre R_{ec} e R_{ic}
R_e	Raio externo da estrutura <i>core-shell</i> da mistura polimérica ternária
R_{ec}	Raio da câmara de mistura
R_i	Raio de cada gota da fase dispersa
R_{ii}	Raio interno da estrutura <i>core-shell</i> da mistura polimérica ternária
R_{ic}	Raio interno equivalente da câmara de mistura
R_n	Raio numérico médio
R_{nc}	Raio médio da fase dispersa a uma concentração c de compatibilizante
R_v	Raio volumétrico médio da fase dispersa
T_g	Temperatura de transição vítrea
V_i	Fração volumétrica do polímero i
W_a	Trabalho de adesão entre as duas fases da mistura polimérica
x	Razão entre as frações volumétricas de um polímero A e um polímero B

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

Nos últimos anos, a pesquisa em misturas poliméricas, comumente chamadas de *blendas poliméricas*, tem aumentado significativamente uma vez que ela é um caminho para a obtenção de novos materiais orgânicos de alta performance sem a síntese total de novos polímeros (Favis; Reignier (2000)). Estas misturas poliméricas constituem aproximadamente 30% do consumo de polímeros, com uma taxa de crescimento anual ao redor de 9%. As misturas poliméricas representam o mais rápido crescimento na área de tecnologia de polímeros. Este interesse surge a partir do potencial em atingir, em uma mistura, propriedades que não são alcançáveis com um simples homopolímero ou copolímero (Handge (2003)). As propriedades finais da mistura polimérica são fortemente influenciadas pela escala de tamanho de uma microestrutura, fazendo da relação entre processo e desenvolvimento da sua microestrutura um tópico de intensa pesquisa (Puyvelde; Velankar; Moldenaers (2001)). Como a maioria dos polímeros formadores de uma mistura polimérica é imiscível e formam sistemas multifásicos heterogêneos, freqüentemente resultam em propriedades de materiais que são fortemente dependentes das condições de processamento, morfologia e interações entre as fases (Maurer; Eklind (1996)).

Contudo, tais sistemas tipicamente têm uma morfologia matriz-fase dispersa com fases dispersas relativamente grandes e fraca adesão interfacial, a qual, em muitos casos, resulta em pobres propriedades mecânicas para as

misturas poliméricas resultantes. Uma alternativa comum para aliviar este problema envolve a adição (ou a formação *in situ*) de um agente ativo interfacialmente, ou então chamado compatibilizante, para a mistura polimérica (Hemmati; Nazokdast; Panahi (2001)). Assim, o desenvolvimento de misturas de polímeros imiscíveis com propriedades específicas frequentemente requer a adição de um compatibilizante para favorecer uma fina dispersão pela diminuição da tensão interfacial, para estabilizar a morfologia pela redução da coalescência e melhorar a adesão interfacial entre as fases.

No caso de misturas poliméricas ternárias, a morfologia pode ser prevista através do conhecimento da tensão interfacial entre os pares poliméricos da mistura. Infelizmente, a avaliação de tensão interfacial é algo um tanto quanto complexo, especialmente quando se trata de misturas poliméricas compatibilizadas. Um dos métodos que pode ser utilizado para avaliar a tensão interfacial entre polímeros compatibilizados é o método reológico. Esse método consiste de avaliar a tensão interfacial comparando o comportamento de uma mistura polimérica compatibilizada quando submetida a um ensaio cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes com as equações constitutivas. Infelizmente, estas equações constitutivas ainda não são satisfatórias para polímeros compatibilizados.

1.2. Objetivos Específicos

O objetivo deste trabalho foi de estudar a morfologia e evolução da morfologia de misturas poliméricas PP/PS/PMMA nas quais foram adicionados os copolímeros PP-g-PS, PP-g-PMMA e SEBS; avaliar a influência dos compatibilizantes na coalescência desta mistura. Para tal, foi

necessária a avaliação da tensão interfacial para os pares de polímeros. Neste trabalho a tensão interfacial foi avaliada pelo método reológico.

1.3. Organização do Trabalho

Esta dissertação de mestrado está dividida em 8 partes. Após esta introdução, a parte 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, onde são revistas as misturas poliméricas ternárias, fatores que influem nas morfologias poliméricas binárias, compatibilização de misturas poliméricas, avaliação da tensão interfacial entre polímeros. A parte 3 traz os materiais e métodos utilizados, com descrições esquemáticas de cada equipamento e técnicas utilizados. A parte 4 possui os resultados obtidos e discussões, com morfologia e reologia, seguido da parte 5 que aborda as conclusões. Sugestões para trabalhos futuros estão na parte 6. Os anexos estão reportados na parte 7. Por fim, a parte 8, traz as referências.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Misturas poliméricas ternárias

A busca de novos materiais para uso comercial incentivou pesquisas sobre a possibilidade de se trabalhar com misturas poliméricas com mais de duas fases. A possível utilização de misturas poliméricas formadas por mais de dois componentes apresenta vantagens claras para a reciclagem de plásticos, já que não necessita de uma separação extensiva de cada tipo de plástico (Guo et al. (1997)).

As propriedades de um material dependem da sua morfologia. No caso de misturas poliméricas ternárias, pouco se sabe sobre quais são os fatores que afetam a morfologia. Até hoje, a morfologia de misturas poliméricas ternárias foi essencialmente correlacionada à tensão interfacial entre os polímeros que a compõem e a composição da mistura polimérica.

Deste modo, neste trabalho foram abordados três modelos fenomenológicos que prevêem a morfologia de misturas poliméricas ternárias; no entanto, é apresentado um quarto modelo fenomenológico, para a qual não houve um aprofundamento de seus métodos. Estes modelos são os seguintes:

- ✓ coeficiente de espalhamento;
- ✓ minimização da energia interfacial;
- ✓ diferenças de tensões normais;
- ✓ propriedades dos polímeros puros.

Modelo Fenomenológico do Coeficiente de Espalhamento

Lee; Tzoganakis; Kim (2000), a partir das equações 1, 2 e 3 dadas a seguir, utilizaram o coeficiente de espalhamento de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988) equação (4) para prever a morfologia de uma mistura polimérica ternária A/B/C. Desta forma, de acordo com a Figura 2.1., eles calcularam a energia livre de superfície do sistema quando é criada uma nova interface:

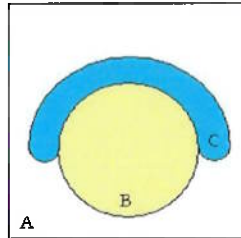


Figura 2.1. - Espalhamento de um polímero C sobre um polímero B, ambos imersos na matriz de um polímero A

A diferença de energia livre dG , que corresponde à criação da interface na Figura 2.1., sob pressão e temperatura constante é dada pela equação (1):

$$dG = \frac{\partial G}{\partial A_{AB}}(dA_{AB}) + \frac{\partial G}{\partial A_{BC}}(dA_{BC}) + \frac{\partial G}{\partial A_{AC}}(dA_{AC}) \quad (1)$$

em que dG é a variação da energia livre devido à criação da interface, dA_{AB} , dA_{BC} e dA_{AC} são respectivamente as variações de área dos polímeros A sobre B, B sobre C e A sobre C.

Pela conservação do volume pode ser deduzido que:

$$dA_{BC} = dA_{AC} = -dA_{AB} \quad (2)$$

com base na definição de tensão interfacial pode ser obtido:

$$\frac{\partial G}{\partial A_{AB}} = \gamma_{AB} \quad \frac{\partial G}{\partial A_{AC}} = \gamma_{AC} \quad \frac{\partial G}{\partial A_{BC}} = \gamma_{BC} \quad (3)$$

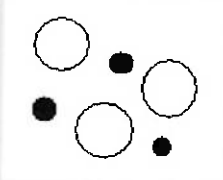
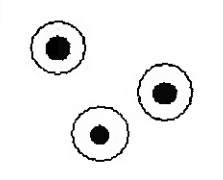
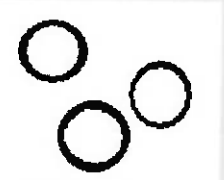
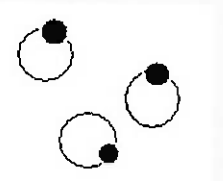
Desta forma, sendo o coeficiente $-\partial G/\partial A_{BC}$ correspondente à mudança de energia livre para o espalhamento do polímero C sobre B e é chamado de espalhamento de C em B, podendo ser definido por:

$$\lambda_{BC} = \gamma_{AC} - \gamma_{AB} - \gamma_{BC} \quad (4)$$

onde γ_{ij} = tensão interfacial entre i e j; λ = coeficiente de espalhamento.

Favis; Reignier (2000) avaliaram as morfologias possíveis para misturas poliméricas ternárias que estão mostradas na Tabela 2.1.. Nesta tabela, A é a matriz, B e C são as fases dispersas, são avaliados os coeficientes de espalhamento. De acordo com o sinal obtido para eles, as morfologias podem ser estimadas.

Tabela 2.1. - Morfologias possíveis para uma mistura polimérica ternária (Favis; Reignier (2000))

			
B e C separados	B engloba C	C engloba B	Encapsulamento parcial
$\lambda_{BA} > 0$			$\lambda_{BA} < 0$
$\lambda_{BC} < 0$	$\lambda_{BC} > 0$	$\lambda_{BC} < 0$	$\lambda_{BC} < 0$
$\lambda_{CB} < 0$	$\lambda_{CB} < 0$	$\lambda_{CB} > 0$	$\lambda_{CB} < 0$

Modelo Fenomenológico da Minimização da Energia Interfacial

A utilização da equação de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988) permite a previsão da morfologia em alguns casos, porém ela não leva em consideração o efeito da área interfacial. Guo et al. (1997) agruparam os efeitos da tensão interfacial e da área interfacial, resultando numa expressão capaz de prever a morfologia de uma mistura polimérica ternária no equilíbrio termodinâmico.

Segundo Guo et al. (1997), para uma mistura polimérica ternária A/B/C, existem 9 combinações possíveis de estruturas de fases. A Figura 2.2. mostra as três possibilidades quando o polímero A é o elemento da matriz e B e C são as fases dispersas: os polímeros B e C podem se apresentar em fases separadas, B pode encapsular C ou então C pode encapsular B.

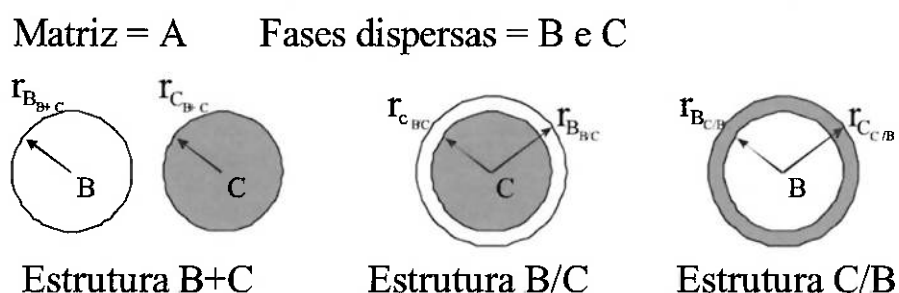


Figura 2.2.- Figura esquemática mostrando três estruturas possíveis para uma mistura polimérica ternária no equilíbrio (Guo et al. (1997))

Desta forma, como B e C são as fases dispersas, existem três possibilidades de morfologia resultante:

- ✓ fases separadas de B e C: (B+C);
- ✓ o polímero B sendo encapsulado por C: (C/B);
- ✓ o polímero C sendo encapsulado por B: (B/C).

Com o objetivo de uniformizar os termos, o termo *shell* corresponde a ‘encapsulante’ e o termo *core* para ‘encapsulada’.

No caso de A ser o elemento da matriz, a estrutura em equilíbrio da mistura polimérica ternária será aquela que tiver a menor energia livre de Gibbs. A menor energia livre de Gibbs da estrutura será função principalmente dos volumes relativos das fases dispersas, do número de partículas de cada fase dispersa e da tensão interfacial entre os componentes (Guo et al. (1997)).

Sendo um sistema de dois componentes:

$$G^k = n_A^k \mu_A + n_B^k \mu_B \quad (5)$$

$$G^\alpha = n_A^\alpha \mu_A + n_B^\alpha \mu_B + A_{AB} \gamma \quad (6)$$

onde G^α é a energia livre de Gibbs da interface, G^k é a energia livre de Gibbs do *bulk*, n_i é o número de moles da espécie i , μ_i é o potencial químico do polímero i , A_{AB} é a área interfacial, γ é a tensão interfacial e k é o polímero A ou B.

Assim, para este exemplo em que B e C são as fases dispersas, as energias livres de Gibbs podem ser escrita como:

$$G_{B+C} = (n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C) + (A_{B+B} \gamma_{AB} + A_{C+B} \gamma_{AC}) \quad (7)$$

$$G_{B/C} = (n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C) + (A_{B/B} \gamma_{AB} + A_{C/B} \gamma_{BC}) \quad (8)$$

$$G_{C/B} = (n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C) + (A_{B/C} \gamma_{BC} + A_{C/B} \gamma_{AC}) \quad (9)$$

Para previsão da morfologia da mistura polimérica ternária, é realizada a comparação entre as equações 7, 8 e 9. De forma similar ao coeficiente de espalhamento, são avaliadas as energias livres de Gibbs, utilizando as equações 7, 8 e 9 e as morfologias resultantes correspondem a:

Tabela 2.2. - Esquema mostrando três estruturas possíveis para uma mistura polimérica ternária no equilíbrio (Guo et al. (1997))

✓ B + C (separados)	$G_{B+C} < G_{B/C}$ e $G_{B+C} < G_{C/B}$
✓ B/C (B engloba C)	$G_{B/C} < G_{B+C}$ e $G_{B/C} < G_{C/B}$
✓ C/B (C engloba B)	$G_{C/B} < G_{B+C}$ e $G_{C/B} < G_{B/C}$

De forma simplificada, $n_i \mu_i$ pode ser negligenciado e a área superficial AB e AC, pode ser calculada com base no tamanho médio das fases dispersas. As energias livres interfaciais do sistema para as diferentes morfologias podem ser calculadas utilizando as seguintes equações:

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{B+C} = (4\pi)^{1/3} \left[n_B^{1/3} x^{2/3} \gamma_{AB} + n_C^{1/3} \gamma_{AC} \right] (3V_C)^{2/3} \quad (10)$$

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{B/C} = (4\pi)^{1/3} \left[n_B^{1/3} (1+x)^{2/3} \gamma_{AB} + n_C^{1/3} \gamma_{BC} \right] (3V_C)^{2/3} \quad (11)$$

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{C/B} = (4\pi)^{1/3} \left[n_B^{1/3} x^{2/3} \gamma_{BC} + n_C^{1/3} (1+x)^{2/3} \gamma_{AC} \right] (3V_C)^{2/3} \quad (12)$$

onde $x = V_B/V_C$, V_i é o volume da fase i , n_B e n_C são os números de partículas das fases B e C no sistema.

Este procedimento de previsão é o mesmo para sistemas contendo mais componentes. Por exemplo, um sistema quaternário tem um total de 16 possibilidades de morfologia, com a mesma fase matriz.

Hemmati; Nazokdast; Panahi (2001) estudaram misturas poliméricas PP/EPDM/PE e PP/EPDM/PS, onde em todos os casos PP era a matriz. Eles simplificaram as equações obtidas por Guo et al. (1997), como mostrado nas equações 13 a 15, com o objetivo de prever as morfologias destas misturas poliméricas. Foram observadas morfologias de dispersão separada de gotas e *core-shell* respectivamente para as misturas PP/EPDM/PS e PP/EPDM/PE, corroborando as morfologias previstas.

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{B+C} / K = x^{2/3} \gamma_{AB} + \gamma_{AC} \quad (13)$$

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{B/C} / K = (1+x)^{2/3} \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \quad (14)$$

$$\left(\sum A_i \gamma_{ij}\right)_{C/B} / K = x^{2/3} \gamma_{BC} + (1+x)^{2/3} \gamma_{AC} \quad (15)$$

Na comparação das morfologias de misturas poliméricas ternárias obtidas experimentalmente com as previsões teóricas, Lee; Tzoganakis; Kim (2000) utilizaram em seus cálculos valores de tensão interfacial calculados a partir de equações empíricas que correlacionam σ_i (tensão interfacial) com σ_s (tensão superficial). De acordo com estas equações empíricas a tensão interfacial é uma média harmônica (equação 16) ou uma média geométrica (equação 17) das tensões superficiais de seus componentes (Wu (1982)):

$$\sigma_i = \sigma_{s1} + \sigma_{s2} - \frac{4\sigma_{s1}^d \sigma_{s2}^d}{\sigma_{s1}^d + \sigma_{s2}^d} - \frac{4\sigma_{s1}^p \sigma_{s2}^p}{\sigma_{s1}^p + \sigma_{s2}^p} \quad (16)$$

$$\sigma_i = \sigma_{s1} + \sigma_{s2} - 2\sqrt{\sigma_{s1}^d \sigma_{s2}^d} - 2\sqrt{\sigma_{s1}^p \sigma_{s2}^p} \quad (17)$$

onde σ_i é a tensão interfacial entre o meio 1 e o meio 2, σ_{s1} e σ_{s2} são as tensões superficiais dos dois materiais, σ_{si}^d é a componente não polar (componente de dispersão) da tensão superficial do material i e σ_{si}^p é a componente polar da tensão superficial do material i.

Foi mostrado que estas fórmulas empíricas podem levar a erros na avaliação da σ_i (Shimizu; Demarquette (2000)). Também nos trabalhos de Lee; Tzoganakis; Kim (2000) e Guo et al. (1997), os valores de σ_s nas equações (16) e (17) foram interpolados a partir da temperatura ambiente considerando que σ_s decresce linearmente com o aumento da temperatura, sem considerar as discontinuidades nas temperaturas de transição, por exemplo, transição vítrea e fusão, o que é fundamentalmente incorreto

(Shimizu; Demarquette (2000)). Também se deve observar que os valores de σ_s utilizados foram extraídos da literatura, e não correspondentes aos polímeros utilizados nos artigos. Os polímeros utilizados pelos pesquisadores Guo et al. (1997) e Lee; Tzoganakis; Kim (2000) podem conter aditivos diferentes daqueles usados nos polímeros da literatura (Wu (1982)). A presença de aditivos pode alterar o valor da σ_i em mais de 100% (Demarquette (1999)). Portanto é desejável que, ao estudar a morfologia de uma mistura polimérica ternária, seja determinada a σ_i experimentalmente para estes mesmos polímeros.

Modelo Fenomenológico das Diferenças das Tensões Normais

Reignier; Favis; Heuzey (2003) estudaram misturas poliméricas de PE/PS/PMMA e desenvolveram um novo modelo para prever a morfologia de gotas em uma mistura polimérica ternária considerando além da tensão interfacial estática a elasticidade dos componentes da mistura polimérica. Assim, eles utilizaram a equação de Van Oene (1972), que descreve a elasticidade como uma função do efeito das tensões normais na ruptura de uma gota durante um fluxo extensional da matriz. Esta equação é dada por:

$$\sigma_{dm} = \sigma_{dm}^0 + \frac{R}{6} (N_{1,d} - N_{1,m}) \quad (18)$$

onde σ_{dm} é a tensão interfacial dinâmica de uma gota do fluido d na matriz m; σ_{dm}^0 , a tensão interfacial na ausência do escoamento; R é o diâmetro da gota e $N_{1,d}$ é a primeira diferença de tensão normal da fase dispersa e $N_{1,m}$ é a primeira diferença de tensão normal da fase matriz, as quais dependem do peso molecular, distribuição do peso molecular e tensão de cisalhamento.

Os resultados de Van Oene (1972) indicam que, sob condições de escoamento dinâmico, as diferenças de elasticidade entre as fases podem contribuir para a tensão interfacial.

Desta forma, Reignier; Favis; Heuzey (2003) consideraram a influência da elasticidade na formação das gotas e introduziram o termo da tensão interfacial dinâmica tomada da equação de Van Oene (1972) no modelo de energia de superfície desenvolvido por Guo et al. (1997), equações (7)-(9), as quais se tornam:

$$\begin{aligned} (\Sigma A_i \gamma_{ij})_{B+C} &= 4\pi R_{ii}^2 \left[\gamma_{B/A}^0 + \frac{R_{ii}}{6} (N_{i,B} - N_{i,A}) \right] + \\ &4\pi R_{ii}^2 \left[\gamma_{C/A}^0 + \frac{R_{ii}}{6} (N_{i,C} - N_{i,A}) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} (\Sigma A_i \gamma_{ij})_{B/C} &= 4\pi R_e^2 \left[\gamma_{B/A}^0 + \frac{R_e}{6} (N_{i,B} - N_{i,A}) \right] + \\ &4\pi R_{ii}^2 \left[\gamma_{C/B}^0 + \frac{R_{ii}}{6} (N_{i,C} - N_{i,B}) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} (\Sigma A_i \gamma_{ij})_{C/B} &= 4\pi R_e^2 \left[\gamma_{C/A}^0 + \frac{R_e}{6} (N_{i,C} - N_{i,A}) \right] + \\ &4\pi R_{ii}^2 \left[\gamma_{B/C}^0 + \frac{R_{ii}}{6} (N_{i,B} - N_{i,C}) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

onde $\Sigma A_i \gamma_{ij}$ corresponde a energia livre de Gibbs, R_e e R_{ii} são os raios externo e interno da estrutura "core-shell", $N_{i,j}$ é a primeira diferença de tensão normal para as fases A, B e C e γ_{ij} é a tensão interfacial entre os componentes i e j.

Utilizando este modelo, eles foram capazes de prever um encapsulamento de PS pelo PMMA na mistura polimérica PE/PS/PMMA, com PE matriz. Os resultados indicaram que o fenômeno de encapsulamento nas gotas é dominado pelas considerações de energia livre de superfície e que a tensão interfacial dinâmica precisa ser considerada.

Modelo Fenomenológico das Propriedades dos Polímeros Puros

Mayes; Leon (2003) estudaram misturas poliméricas ternárias de (poli (carbonato de tetrametila)/policarbonato/estireno-acrilo-nitrila) TMPC/PC/SAN, e PS/PMMA/PS-*r*-PMMA. Eles desenvolveram um modelo de previsão do comportamento das fases em uma mistura polimérica ternária empregando somente as propriedades dos polímeros puros tais como coeficientes de expansão térmica, densidades e parâmetros de solubilidade. Este modelo não foi utilizado neste trabalho porque seriam necessários parâmetros que não puderam ser avaliados.

Estudo da Morfologia de Misturas Poliméricas Ternárias

Em seu estudo, Morita (2002) estudou a morfologia de misturas poliméricas ternárias de PS/PMMA/PP variando a matriz. Ele avaliou a tensão interfacial entre os pares de polímeros formadores da mistura polimérica, utilizando-se o método da gota pendente e o método reológico. O autor observou que quando a matriz era formada de:

- ✓ PMMA: a morfologia resultante era *core-shell* com um core de PS e um shell de PP
- ✓ PP: a morfologia resultante era *core-shell* com core de PS e várias partículas de PMMA (morfologia "fruit cake")
- ✓ PS: a morfologia resultante era de fase separada.

Os autores mostraram que as morfologias observadas nem sempre corroboravam os resultados previstos pelos modelos fenomenológicos do coeficiente de espalhamento de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988) e minimização da energia de superfície de Guo et al. (1997). Os autores estudaram também a evolução da morfologia de mistura polimérica de PS/PMMA/PP quando a matriz era de PP. O objetivo dos autores eram compreender como o PMMA "entrava" no PS. Eles adicionaram PMMA a uma mistura polimérica PP/PS e estudaram a evolução da morfologia em função do tempo de processamento. Embora os resultados foram interessantes, eles não permitiram a obtenção de um modelo conclusivo. Desta forma, no sentido, de tentar esclarecer o que ocorre com o PMMA, foram conduzidos estudos de evolução de morfologia desta mistura com a adição de compatibilizantes.

2.2.Fatores que influem nas morfologias de misturas poliméricas binárias

Em geral, os polímeros formadores de uma mistura polimérica binária são imiscíveis termodinamicamente entre si, e formam, quando misturados, um material multifásico. No caso de uma mistura polimérica binária ela pode apresentar diferentes tipos de morfologias, que dependem

essencialmente da composição da mistura, da tensão interfacial (que pode ser alterada com adição de compatibilizantes) e das propriedades reológicas dos polímeros formadores da mistura polimérica. As propriedades da mistura polimérica dependem diretamente do tipo de morfologia resultante da mistura de polímeros (Sperling (1998)). Os tipos de morfologia mais comuns encontrados em misturas poliméricas binárias são de dispersão de gotas em uma matriz, lamelas, e redes interpenetrantes. No caso da morfologia de dispersão de gotas em uma matriz, a evolução da morfologia durante o processamento pode ser entendida através do modelo fenomenológico da quebra e coalescência de gotas.

O estudo da quebra e coalescência de gotas podem ser divididos em dois casos: gotas e matriz Newtonianas e gotas e matriz viscoelásticas. O caso de gotas e matriz Newtonianas foi o objeto dos estudos de Taylor (1932) que estudou a deformação de uma gota sob o efeito de duas forças: forças que tendem a romper uma gota (forças de cisalhamento = $\eta \dot{\gamma}$, onde η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação) e as forças que tendem a manter a gota coesa (forças interfaciais = σ_i/R , onde σ_i é a tensão interfacial e R é o raio da gota). Ele obteve assim o tamanho máximo que uma gota estável poderia ter. Este tamanho depende da viscosidade dos dois líquidos, da taxa de cisalhamento na qual é submetido, do diâmetro da gota e da tensão interfacial entre os dois líquidos.

A coalescência de gotas é a formação de gotas maiores pela fusão de gotas menores em contato. A coalescência em sistemas Newtonianos é função do tempo de contato entre duas gotas (Sundaraj; Macosko (1995)). Também, quanto maior o diâmetro e a diferença de densidades destas gotas, maior o tempo requerido para a coalescência. Este processo obedece a um

ciclo de três fases: a) duas gotas se aproximam e começam a rodar uma apoiada na outra, provocando um cisalhamento mútuo; b) em seguida a espessura do filme da matriz entre as duas gotas diminui; c) este filme atinge um valor mínimo, as interfaces das gotas se tocam ocorrendo à fusão das gotas, como mostrado na Figura 2.3.

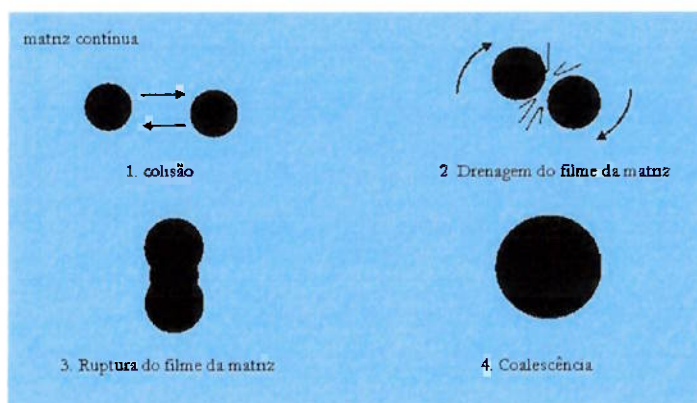


Figura 2.3. – Representação do mecanismo de coalescência de gotas Newtonianas (Macaíbas,2003)

As misturas poliméricas constituem-se em materiais viscoelásticos. Portanto, o estudo da formação da morfologia para estes materiais utilizando-se o modelo fenomenológico de Taylor (1932) e os mecanismos de quebra e coalescência de gotas para materiais puramente Newtonianos, devem ser considerados apenas como uma primeira simplificação da situação real. Wu (1987) realizou um extenso estudo sobre formação da morfologia em misturas poliméricas obtidas mecanicamente. Em particular, no estudo da quebra de gotas em misturas poliméricas, Wu (1987) obteve uma relação entre o número de capilaridade (D) e a razão de viscosidades (k), escrita da seguinte forma:

$$D = \frac{\eta \dot{\gamma} d}{\sigma_i} = 4k^{x0,84} \quad (22)$$

onde : D = número de capilaridade; K = razão de viscosidades; η = viscosidade do polímero; σ_i = tensão interfacial; $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação

O sinal positivo (+) no expoente da razão de viscosidades (K) aplica-se quando $K > 1$ e o sinal negativo (-) quando $K < 1$. A Figura 2.4. mostra a relação entre o número de capilaridade como função da razão de viscosidades para diferentes fluxos, obtida por Wu (1987).

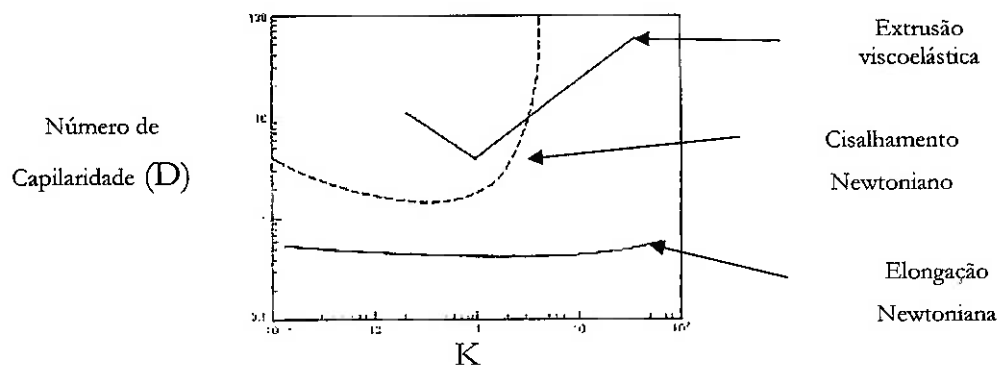


Figura 2.4. - Relação entre número de capilaridade (D) e razão de viscosidades (K) (Wu (1987))

Utilizando a equação 22 e observando no gráfico da Figura 2.4. que o número de capilaridade crítico situa-se na região onde $K \cong 1$, Wu (1987) estimou o diâmetro mínimo das gotas da fase dispersa de uma mistura polimérica obtida por extrusão, como sendo:

$$d_{min} = \frac{4\sigma_i}{\dot{\gamma}\eta_m} \quad (23)$$

onde : $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação; σ_i = tensão interfacial; η_m = viscosidade da matriz.

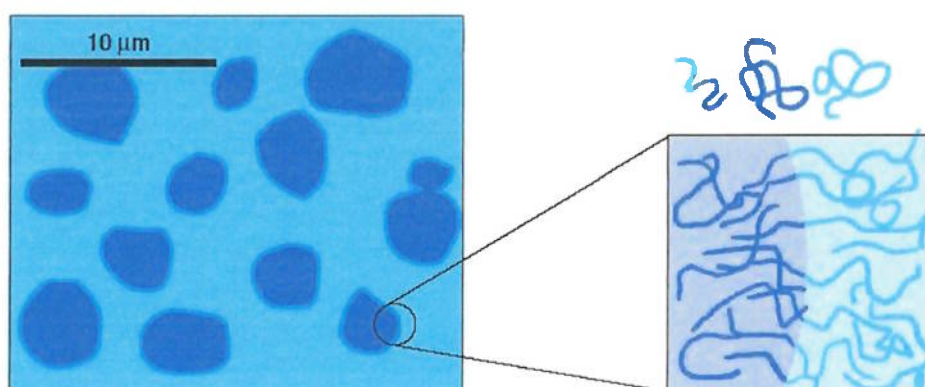
Numerosos estudos sobre a formação de morfologia foram publicados por Minale; Moldenaers; Mewis (1999) e Macosko; Lyu; Bates (2000).

2.3. Compatibilização de misturas poliméricas

As misturas poliméricas podem ser classificadas em duas categorias: miscíveis e imiscíveis. Por um abuso de linguagem, às vezes é expresso o termo “*blenda imiscível*”, quando de fato imiscíveis são os componentes que a compõem. Uma mistura polimérica de polímeros miscíveis exibe forte atração entre seus constituintes poliméricos, geralmente a partir de suas interações entre os grupos funcionais dos polímeros. A combinação miscível polímero-polímero tem uma única fase e uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Um exemplo de uma mistura polimérica de polímeros miscíveis é polifenileno óxido de poliestireno (PPO-PS). Nesta mistura polimérica, o PPO e o PS são intimamente misturados para resultar numa simples fase que gera propriedades sinérgicas, ambas no processamento e no uso final. Nas misturas de polímeros imiscíveis, que representam a maioria das misturas poliméricas, quando os componentes são misturados, existe a formação de fases distintas. Em uma mistura com dois polímeros imiscíveis haverá o aparecimento de duas fases. O componente que forma a fase dispersa, apresentando-se mais freqüentemente, em forma de gotas ou bastonetes, estará disperso no componente que forma a fase matriz (fase contínua). A dispersão de fase, normalmente, não é contínua, não oferecendo uniformidade no tamanho ou forma, com o tamanho médio dependendo das condições de mistura, equipamento, tempo de mistura e outras variantes (Utracki (1990)).

Há dois métodos mais utilizados para a melhora da compatibilização de dois polímeros imiscíveis formando uma mistura polimérica. O primeiro

deles é a modificação química de um dos polímeros a serem misturados. Geralmente isto é feito pelo enxerto de um grupo funcional ao polímero, para interagir com o outro polímero. O segundo é a adição de um copolímero em bloco ou enxertado (*graftizado*) na mistura polimérica (Paul; Newman (1978)). Esses copolímeros migram para a interface e possuem interações específicas com os polímeros formadores da mistura polimérica. A sua adição reduz a tensão interfacial e altera a estrutura molecular da interface, mudando as propriedades interfaciais da mistura polimérica, bem como seu comportamento reológico. Um esquema do agente compatibilizante entre os polímeros formadores da mistura polimérica é mostrado na Figura 2.5..



*Figura 2.5. - Agente compatibilizante melhora a adesão interfacial entre os polímeros**

De maneira bem resumida, o papel de um compatibilizante resulta em:

✓ **Diminuição da Tensão Interfacial:** em particular, Friedrich et al. (1994), Favis et al. (1999); Macaúbas; Demarquette (2001) observaram a diminuição da tensão interfacial em função do aumento da concentração do

*<http://www.nature.com/cgi-taf/DynaPage.taf?file=/nmat/journal/v1/n1/full/nmat720.html&filetype=PDF>

compatibilizante, até alcançar um ponto ótimo (concentração crítica), onde os valores da tensão interfacial permanecem constantes.

✓ **Melhora da adesão entre as fases:** a tensão interfacial que governa a adesão entre as fases é dada por:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma \quad (24)$$

onde W_a é o trabalho de adesão entre as duas fases, σ_1 e σ_2 são os valores de tensão superficial dos dois componentes da mistura polimérica e γ é a tensão interfacial entre os dois componentes. Como foi visto acima, quando um compatibilizante é adicionado na mistura polimérica a tensão interfacial diminui e conseqüentemente o trabalho de adesão aumenta.

✓ **Diminuição da coalescência:** quando um compatibilizante é adicionado numa mistura polimérica ele migra para a interface, de forma que sua presença implica em forças de repulsão entre as partículas da fase dispersa, que irão impedir, assim, a coalescência.

✓ **Estabilização da Morfologia:** a morfologia de uma mistura polimérica é resultante da quebra da fibra, retração da fibra e coalescência. Quando um compatibilizante é adicionado à mistura polimérica, a tensão interfacial diminui e o tempo de quebra ou retração aumenta, da mesma forma ele atrasa a coalescência criando na superfície das gotas da fase dispersa uma camada de repulsão. Este aumento para desintegração das fibras e diminuição da coalescência resulta na estabilização da morfologia.

✓ **Melhora nas Propriedades Mecânicas:** foi observado por Rao et al. (1996) em trabalhos com misturas poliméricas de nylon 6 e PP, utilizando o processo de maleação em PP na compatibilização, uma melhora no módulo de tensão e na resistência ao impacto nas misturas

poliméricas compatibilizadas. Através de análise em MEV, observou-se uma morfologia mais fina e boa adesão entre as fases nas misturas poliméricas compatibilizadas. Em outro trabalho, Radonjic (1999) avaliou o efeito da adição de diversos copolímeros em bloco (SBS - Estireno Butadieno Estireno, SEP - Estireno Etileno Propileno e SEBS - Estireno Etileno Butadieno Estireno) sobre a resistência ao impacto e ao alongamento, e verificou que ambas aumentam com a adição do compatibilizante.

2.4.Avaliação da tensão interfacial entre polímeros através de dados reológicos.

Como foi mencionada acima, a tensão interfacial tem um papel muito importante na determinação da morfologia de uma mistura polimérica. Os métodos mais utilizados para o cálculo da tensão interfacial podem ser divididos em três categorias (Demarquette (1999)).

✓ Métodos Estáticos

- Gota Pendente (Roe (1969), Wu (1969), Anastasiadis (1988), Demarquette; Kamal (1994), Arashiro; Demarquette (1999));
- Gota Sésil (Staicopulus (1962, 1963, 1967));
- Gota Girante (Patterson; Hu; Grindstaff (1971)), (Elmendorf ; de Vos (1986)), (Joseph et al. (1992)), (Demarquette (1994)), (Demarquette; Kamal (1997)), (Garmabi; Demarquette; Kamal (1998)).

✓ Métodos Dinâmicos

- Fibra Quebrante (Elemans; Jansen (1990), Mekhilef ; Favis ; Carreau (1997), Palmer; Demarquette (2003), Demarquette; Souza; Palmer; Macaúbas (2003)).
- Retração de Fibras Inseridas (Carriere; Cohen (1989)).

✓ Métodos Reológicos

- Módulo Complexo de Cisalhamento (G^*) (Graebling; Muller (1991), Graebling; Muller; Palierne (1993); Graebling et al (1994));
- Espectro de Relaxação (Gramespacher; Meissner (1992)).

2.4.1. Generalidades sobre métodos de medição da tensão interfacial

As propriedades finais de uma mistura polimérica são determinadas por sua morfologia, que por sua vez, depende da compatibilidade de seus componentes (Macaúbas (1999)). Desta forma, para descrever o comportamento na interface entre estes componentes, é conduzida a avaliação da tensão interfacial entre os polímeros da mistura.

Demarquette (2003) discutiu as vantagens e limitações dos métodos descritos no item anterior, de forma que não existe o melhor método para determinação da tensão interfacial.

Neste trabalho o método reológico foi utilizado porque é um dos mais adaptados para avaliar a tensão interfacial em misturas poliméricas compatibilizadas (Macaúbas (1999)).

2.4.2. Princípio do Método Reológico

A tensão interfacial entre dois polímeros pode ser avaliada a partir do estudo da resposta reológica de uma mistura polimérica formada por estes dois polímeros submetida a cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA).

A tensão interfacial pode ser determinada através do estudo:

- ✓ da curva do módulo complexo de cisalhamento ($G^*(\omega)$) em função da frequência, a qual é relacionada com a tensão interfacial e com a morfologia do sistema (Graebling; Froelich; Muller (1989), Scholz; Froelich; Muller (1989), Graebling; Muller (1991), Graebling; Muller; Palierne (1993), Graebling et al. (1994), Macaúbas; Demarquette (2001), Souza; Demarquette (2002a)).
- ✓ da comparação do espectro de relaxação da mistura polimérica com espectro das fases puras visando à identificação de um tempo de relaxação característico, intimamente ligado à tensão interfacial (Gramespascher; Meissner (1992)).

A avaliação da tensão interfacial entre polímeros a partir de medidas reológicas se baseia no fato que a morfologia das misturas poliméricas não seja alterada durante os ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Isto apenas pode ser alcançado se os ensaios são realizados na região de viscoelasticidade linear dos polímeros.

2.4.2.1. Módulo Complexo de Cisalhamento

O comportamento das misturas poliméricas submetidas a um fluxo de cisalhamento oscilatório pode ser descrito através dos modelos de emulsão de Palierne (1990, 1991) e Bousmina (1999).

Segundo Palierne (1990, 1991), o módulo complexo de cisalhamento é dado pela expressão:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3 \sum_i \frac{\phi_i E_i(\omega, R)}{D_i(\omega, R)}}{1 - 2 \sum_i \frac{\phi_i E_i(\omega, R)}{D_i(\omega, R)}} \quad (25)$$

onde

$$\begin{aligned} E(\omega, R) = & [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)] + 4 \frac{\gamma}{R} [5G_d^*(\omega) + 2G_m^*(\omega)] \\ & + \frac{\beta'(\omega)}{R} [23G_d^*(\omega) - 16G_m^*(\omega)] + \frac{\beta''(\omega)}{R} [13G_d^*(\omega) - 8G_m^*(\omega)] \\ & + 24\beta' \frac{\gamma}{R^2} + 16\beta'' \frac{\gamma + \beta'(\omega)}{R^2} \end{aligned} \quad (26)$$

e

$$\begin{aligned} D(\omega, R) = & [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [19G_d^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)] + \frac{40\gamma}{R} [G_d^*(\omega) + G_m^*(\omega)] \\ & + \frac{2\beta'(\omega)}{R} [23G_d^*(\omega) + 32G_m^*(\omega)] + \frac{4\beta''(\omega)}{R} [13G_d^*(\omega) + 12G_m^*(\omega)] \\ & + 48\beta' \frac{\gamma}{R^2} + 32\beta'' \frac{\gamma + \beta'(\omega)}{R^2} \end{aligned} \quad (27)$$

onde $G^*(\omega)$, $G_m^*(\omega)$, $G_d^*(\omega)$ são os módulos complexos da mistura polimérica, 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 $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ são parâmetros que representam o módulo complexo de dilatação da interface e o módulo complexo de cisalhamento da interface, respectivamente.

Graebing; Muller; Palierne (1993) usaram o modelo de emulsão de Palierne (1990, 1991) para desenvolver uma equação constitutiva que prevê o módulo complexo de cisalhamento ($G^*(\omega)$) de uma mistura polimérica,

dados pela equação (28), como função de sua morfologia, tensão interfacial entre seus componentes e o módulo complexo de cisalhamento das fases puras, assumindo que pequenas tensões não alteram a morfologia de misturas poliméricas e que a tensão interfacial é independente da variação de área local:

$$G_b^* = G_m^* \frac{4\phi \left(\frac{\gamma}{R_v}\right) [G_d^* + G_m^*] + [2G_d^* + 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*] + 3\phi \left[\left(\frac{\gamma}{R_n}\right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*]\right]}{4\phi \left(\frac{\gamma}{R_v}\right) [G_d^* + G_m^*] + [2G_d^* + 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*] - 2\phi \left[\left(\frac{\gamma}{R_n}\right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*]\right]} \quad (28)$$

onde G_b^* , G_m^* , G_d^* são o módulo complexo de cisalhamento da mistura polimérica, matriz e fase dispersa, respectivamente; γ é a tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica; ϕ é a fração em volume da fase dispersa, R_v é o raio médio volumétrico e R_n é o raio numérico médio. Eles são definidos por:

$$R_v = \frac{\sum_i R_i \phi_i}{\sum_i \phi_i} \quad (a) \quad R_n = \frac{\sum_i R_i n_i}{\sum_i n_i} \quad (b) \quad (29)$$

onde R_i é o raio de cada gota, ϕ_i a fração em volume de cada gota e n_i é o número de gotas com raio R_i .

Ajustando a equação (28) a dados experimentais de módulo complexo de uma mistura polimérica, é possível avaliar a tensão interfacial entre os dois polímeros formadores da mistura polimérica, uma vez que a morfologia dessa foi caracterizada e os dados reológicos dos componentes obtidos.

Bousmina (1999) desenvolveu um outro modelo para prever o comportamento de misturas poliméricas sob um cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). O modelo é mais adequado que o

modelo de Palierne (1990, 1991) para fluidos com estruturas internas tais como LCP, mas é, quantitativamente, muito similar. De acordo com Bousmina (1999), o módulo complexo de cisalhamento $G^*(\omega)$ de uma mistura polimérica como uma função de sua morfologia, a tensão interfacial entre seus componentes e o módulo complexo de cisalhamento das fases puras é dado por:

$$G_b^* = G_m^* \frac{2 \left(G_d^* + \frac{\gamma}{R_v} \right) + 3G_m^* + 3\phi \left(G_d^* + \frac{\gamma}{R_v} - G_m^* \right)}{2 \left(G_d^* + \frac{\gamma}{R_v} \right) + 3G_m^* - 2\phi \left(G_d^* + \frac{\gamma}{R_v} - G_m^* \right)} \quad (30)$$

onde G_b^* , G_m^* , G_d^* são o módulo complexo de cisalhamento da mistura polimérica, matriz e fase dispersa, respectivamente, R_v , é dado pela equação (29a); γ é a tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica e ϕ é a fração em volume da fase dispersa.

A equação constitutiva de Graebling; Muller; Palierne (1993) tem sido extensivamente utilizada para inferir a tensão interfacial em misturas poliméricas não compatibilizadas (Graebling et al. (1994), Germain et al. (1994), Bousmina et al. (1995), Cassagnau; Espinasse; Michel (1995), Carreau; Lacroix; Aressy (1997), Carreau; Lacroix; Grmela (1998), Macaúbas (1999, 2003), Souza (2002), Yee (2003), Calvão (2004)).

As semelhanças entre os modelos de Palierne (1990, 1991) e Bousmina (1999) consistem em que ambos consideraram a mistura polimérica como uma emulsão de materiais viscoelásticos incompressíveis; as gotas da fase dispersa são esféricas no equilíbrio; as deformações das gotas são pequenas; tensão interfacial não depende do cisalhamento total e

da variação da área interfacial. Porém, Bousmina (1999) em seu modelo também considerou a circulação de fluido dentro das gotas da fase dispersa; fluidos totalmente imiscíveis; força da densidade é desprezível; não há escorregamento na superfície das gotas.

2.4.2.2. Espectro de Relaxação

A resposta viscoelástica em função do tempo pode ser descrita por equações diferenciais no tempo. Um caminho conveniente do desenvolvimento destas relações enquanto um auxílio na visualização dos movimentos moleculares emprega modelos “mola-amortecedor”.

Quando um material viscoelástico é submetido a uma deformação constante de amplitude γ_0 , o seu comportamento, pode ser compreendido através de uma mola elástica de constante de elasticidade G_e e um amortecedor de viscosidade η em série (modelo de Maxwell (Carreau; Kee; Chhabra (1997))), representado pela Figura 2.6..

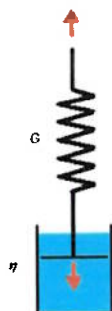


Figura 2.6. - Elemento Viscoelástico do Modelo de Maxwell (Carreau; Kee; Chhabra (1997))

A aplicação da deformação γ_0 resulta numa tensão decrescente com o tempo como mostrado na Figura 2.7..

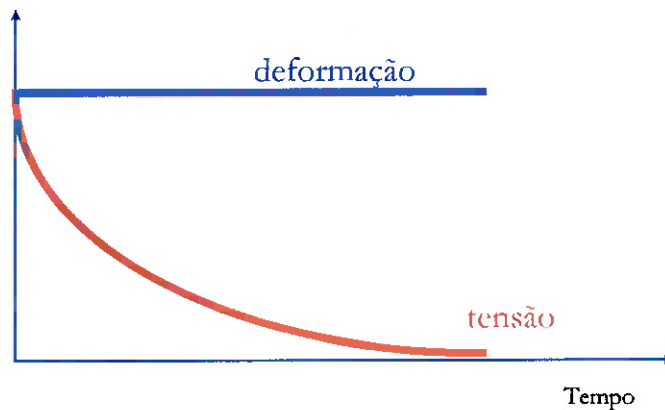


Figura 2.7. - Relaxação de tensões

é dada pela seguinte equação

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (31)$$

onde σ_0 é a tensão de cisalhamento inicial e λ é o tempo de relaxação dado por

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad (32)$$

Considerando que o módulo de relaxação é dado por

$$G_r = \frac{\sigma}{\gamma_0} = G_0 e^{-\frac{tG}{\eta}} \quad (33)$$

onde G_0 é o módulo de cisalhamento inicial. A equação 33 torna-se:

$$G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (34)$$

O modelo simples não representa o que ocorre de fato com os polímeros, de forma que o modelo generalizado é o que melhor representa

o comportamento viscoelástico, podendo ser modelados por uma série de modelos de Maxwell (Carreau; Kee; Chhabra (1997)) em paralelo, a equação (34) pode ser generalizada a:

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad (35)$$

Pelo uso de um número suficiente de elementos, esta equação pode ser descrita pelo comportamento experimental $G(t)$. Esta disposição de pares de $G_i - \lambda_i$ é conhecida como “espectro discreto”.

O espectro de relaxação consiste em dispor numa função os tempos de relaxação de cada elemento viscoelástico presente no respectivo material. Desta forma, seria a relação entre o número de elementos viscoelásticos, representada por uma função contínua, $F(\lambda)$, tal que $F d\lambda$ é a contribuição dos tempos de relaxação ao módulo $G(t)$ entre λ e $\lambda + d\lambda$:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} d\lambda \quad (36)$$

Contudo, uma escala logarítmica é normalmente usada, $H(\lambda)$, que entra no lugar de $F(\lambda)$, onde $H = F\lambda$ e $H d(\ln \lambda) = F d\lambda$:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} d(\ln \lambda) \quad (37)$$

Gramespasher; Meissner (1992) estudaram as propriedades viscoelásticas de misturas poliméricas de PS/PMMA e observaram que o espectro de relaxação de uma mistura polimérica binária é uma combinação dos espectros de relaxação de diferentes fases da mistura polimérica e um pico adicional que corresponde à relaxação da forma da fase dispersa.

Comportamento similar foi depois observado para outros pares de polímeros (Friedrich et al. (1994), Friedrich; Riemann; Cantow (1997), Jacobs et al. (1999), Macaúbas; Demarquette (2001), Souza; Demarquette (2002a)).

Gramespasher; Meissner (1992) desenvolveram uma equação constitutiva para uma emulsão, baseada no trabalho de Choi; Schowalter (1975) e sobre um critério de mistura linear. Esta equação constitutiva considera que o módulo complexo de uma mistura polimérica é a combinação da contribuição do módulo de cisalhamento e da contribuição positiva das fases viscoelásticas da interface. Estes pesquisadores obtiveram as seguintes equações para o armazenamento complexo e perda modular da mistura polimérica quando submetidos a cisalhamento de pequena amplitude:

$$G_b^*(\omega) = \phi G_d^*(\omega) + (1 - \phi) G_m^*(\omega) + G_{interface}^*(\omega) \quad (38)$$

$$G_b'(\omega) = \phi G_d'(\omega) + (1 - \phi) G_m'(\omega) + \frac{\eta}{\lambda_1} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad (39)$$

$$G_b''(\omega) = \phi G_d''(\omega) + (1 - \phi) G_m''(\omega) + \frac{\eta}{\lambda_1} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad (40)$$

com

$$\eta = \eta_m \left[1 + \left(\frac{5K + 2}{2K + 2} \right) \phi + \left(\frac{5(5K + 2)^2}{8(K + 1)^2} \right) \phi^2 \right] \quad (41)$$

$$\lambda_1 = \left(\frac{\eta_m R}{\gamma} \right) \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \left(1 + \phi \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right) \quad (42)$$

$$\lambda_2 = \left(\frac{\eta_m R}{\gamma} \right) \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \left(1 + \phi \frac{3(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right) \quad (43)$$

onde G_b^* , G_d^* , G_m^* , $G_{interface}^*$ é o módulo complexo de cisalhamento da mistura polimérica, fase dispersa, matriz e interface, respectivamente; G_b'' , G_m'' , G_d'' são a perda modular da mistura polimérica, matriz e fase dispersa, respectivamente; G_b' , G_m' , G_d' são o armazenamento modular da mistura polimérica, matriz e fase dispersa, respectivamente; ω é a freqüência de oscilação; η , η_m , η_d são as viscosidades Newtonianas da mistura polimérica, matriz e fase dispersa respectivamente; $K = \eta_d/\eta_m$ é a razão de viscosidades; γ é a tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica; ϕ é a fração em volume da fase dispersa e R é o raio das gotas monodispersas.

O termo λ_1 é o tempo de relaxação da forma de gotas dispersas. Para unificação de símbolos o termo λ_1 foi padronizado para λ_r ao longo do deste trabalho. Este termo λ_r corresponde ao tempo “extra” de relaxação no espectro discreto de relaxação da mistura polimérica, ou seja, representa o tempo necessário para que uma gota deformada pelo cisalhamento volte para seu estado esférico. A tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica pode ser inferida se o tempo de relaxação é detectado no espectro. A análise de λ_r tem sido usada por vários pesquisadores para inferir a tensão interfacial em misturas poliméricas não compatibilizadas e misturas poliméricas compatibilizadas (Friedrich et al. (1994), Friedrich; Riemann; Cantow (1997), Macaúbas; Demarquette (2001), Jacobs et al.

(1999), Souza; Demarquette (2002a, 2002b), Calvão; Yee; Demarquette (2005)).

A Figura 2.8. ilustra um exemplo de um espectro de relaxação para os polímeros puros PP e PS e uma mistura polimérica PP/PS (90/10):

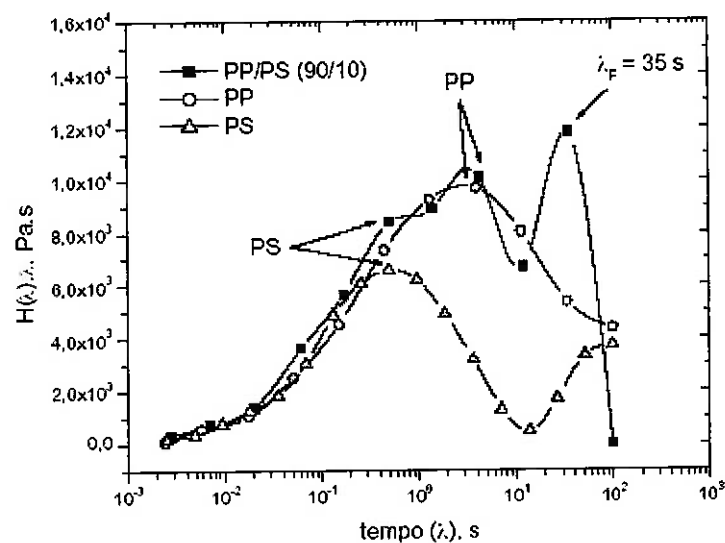


Figura 2.8. - Espectro de Relaxação para uma mistura polimérica (PP/PS) (90/10) (Macaúbas; Demarquette (2001))

Pode ser visto que os dois primeiros picos referem-se às fases puras. O terceiro pico é o tempo de relaxação da forma das gotas dispersas. Todavia, este tipo de análise não é indicado para misturas poliméricas compatibilizadas. Este aspecto será abordado no item a seguir.

2.4.3. Avaliação da tensão interfacial em misturas poliméricas compatibilizadas a partir de dados reológicos.

No modelo original de Palierne (1990, 1991), as propriedades da interface são caracterizadas pela tensão interfacial e duas funções materiais

$\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$, que podem ser iguais a zero para misturas poliméricas não compatibilizadas resultando nas equações (28) e (30) apresentadas no item 2.4.2.1.; contudo para misturas poliméricas compatibilizadas, as duas funções complexas $\beta'(\omega)$ e $\beta''(\omega)$ precisam ser levadas em conta. Estes termos adicionais são devido ao fato que a adição de espécies ativas interfaciais não somente mudam a tensão interfacial, mas também conduz a uma tensão mais generalizado o qual é dependente da área interfacial. Por esta razão, o modelo de Palierne (1990, 1991) tem sido raramente usado para avaliar a influência da adição do compatibilizante na tensão interfacial entre polímeros (Jo; Kim; Nam (1993), Cassagnau; Espinasse; Michel (1995)).

A análise do espectro de relaxação tem sido usada mais freqüentemente para avaliar a influência da adição de compatibilizantes na tensão interfacial de polímeros fundidos (Friedrich et al. (1994), Friedrich; Riemann; Cantow (1997), Jacobs et al. (1999), Macaúbas; Demarquette (2001), Souza; Demarquette (2002b)) e vários autores usaram a expressão de λ_F para calcular a tensão interfacial em misturas poliméricas compatibilizadas. Todavia, o uso de λ_F para avaliar a tensão interfacial em misturas poliméricas compatibilizadas deve ser restrito. Em particular, Friedrich; Riemann; Cantow (1997) tentaram avaliar a tensão interfacial para misturas poliméricas de PS/PMMA compatibilizadas com copolímeros. Eles observaram que a tensão interfacial aumenta com o aumento da concentração de compatibilizante, um comportamento que é oposto às previsões teóricas. Eles, por essa razão, concluíram que o uso da equação (42) para misturas poliméricas compatibilizadas pode ser inadequado. Contudo, analisando o espectro de relaxação de misturas poliméricas compatibilizadas, eles detectaram a existência de um quarto

tempo de relaxação no espectro de relaxação; o tempo de relaxação diminuiu com o aumento da concentração de copolímero em bloco. Comportamento similar foi observado por Asthana; Jayaraman (1999) que estudaram uma resposta de cisalhamento de pequena amplitude oscilatória de misturas poliméricas de nylon-6 e PP maleatado com diferentes quantidades de anidrido maleico enxertados à cadeia. Jacobs et al. (1999) utilizaram o modelo de Palierne (1990, 1991) e escreveram a seguinte equação para o módulo complexo da mistura polimérica:

$$G_b^*(\omega) = i\omega\eta \frac{(i\omega)^2 + i\omega/\lambda_{21} + 1/(\lambda_{21}\lambda_{22})}{(i\omega)^2 + i\omega/\lambda_{11} + 1/(\lambda_{11}\lambda_{12})} \quad (44)$$

Para o caso onde $\beta_{10} = 0$, os tempos auxiliares são:

$$\lambda_{11} = \frac{R_v\eta_m}{4\gamma} \frac{(19K+16)[2K+3-2\phi(K-1)]}{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\gamma}(13K+12) - 2\phi\left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\gamma}(13K+8)\right)} \quad (45)$$

$$\lambda_{22} = \frac{R_v\eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\gamma}(13K+12) - 3\phi\left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\gamma}(13K+8)\right)}{\left(1 - \frac{3}{2}\phi\right)} \quad (46)$$

$$\lambda_{21} = \frac{R_v\eta_m}{4\gamma} \frac{(19K+16)[2K+3+3\phi(K-1)]}{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\gamma}(13K+12) + 3\phi\left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\gamma}(13K+8)\right)} \quad (47)$$

$$\lambda_{12} = \frac{R_v \eta_m}{8\beta_{20}} \frac{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\gamma}(13K+12) - 2\phi \left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\gamma}(13K+8) \right)}{(1-\phi)} \quad (48)$$

No caso em que $\beta_{20} = 0$, o termo $(13K+12)$ é substituído por $0,5(23K+32)$, o termo $(13K+8)$ por $0,5(23K-16)$, e o 8 do denominador das equações (46) e (48) por 12.

A viscosidade é dada por:

$$\eta = \eta_m \frac{[2K + 3 + 3\phi(K - 1)]}{[2K + 3 - 2\phi(K - 1)]} \quad (49)$$

onde η_m e η_d são as viscosidades newtonianas da matriz e fase dispersa, respectivamente; $K = (\eta_d/\eta_m)$ é a razão de viscosidades; γ é a tensão interfacial; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa; R_v é o raio volumétrico médio das gotas da fase dispersa. Os parâmetros β_{10} e β_{20} são módulos de cisalhamento interfacial que podem ser considerados como o módulo complexo de dilatação $\beta'(\omega)$ e o módulo complexo de cisalhamento da interface $\beta''(\omega)$, respectivamente. Esta consideração ($\beta_{10} = \beta'(\omega)$ e $\beta_{20} = \beta''(\omega)$) somente será válida para interfaces com comportamento elástico.

As equações (45) a (48) não definem os tempos de relaxação característicos do modelo de Palierne (1990, 1991). Segundo Tschoegl (1989), os tempos de relaxação ou retardação são os pólos do módulo complexo. Assim, a equação (44) pode ser reescrita como:

$$G_b^*(\omega) = i\omega\eta \frac{\left(i\omega + \frac{1}{\lambda_{F2}}\right)\left(i\omega + \frac{1}{\lambda_{\beta2}}\right)}{\left(i\omega + \frac{1}{\lambda_F}\right)\left(i\omega + \frac{1}{\lambda_\beta}\right)} \quad (50)$$

onde λ_{F2} e $\lambda_{\beta2}$ são os tempos de retardação e λ_F e λ_β são os tempos de relaxação, assim as expressões para o tempo de relaxação da fase dispersa λ_F e para o tempo de relaxação do compatibilizante λ_β são:

$$\lambda_F = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 - \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (51)$$

e

$$\lambda_\beta = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 + \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (52)$$

Uma aproximação ao modelo de Palierne (1990, 1991) pode ser estabelecida a partir da dependência de λ_F e λ_β da tensão interfacial γ e os módulos de interfaciais β_{10} e β_{20} , coincidindo com o tempo de relaxação do modelo de Palierne (1990, 1991):

$$\lambda_r = \frac{R_v \eta_m (19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))}{4\gamma (10(K + 1) - 2\phi(5K + 2))} \quad \lambda_\beta \rightarrow \infty \quad (53)$$

A presença do quarto tempo de relaxação não foi observada por Souza; Demarquette (2002b) que estudaram a influência da adição de vários compatibilizantes sobre a tensão interfacial entre PP e PEAD. Os autores atribuíram este comportamento ao fato de que eles usaram baixas

concentrações de compatibilizante (máximo de 4% em peso em relação ao total de mistura polimérica).

Estes métodos demonstram uma boa capacidade de previsão do comportamento interfacial das misturas poliméricas não compatibilizadas, quantificado pela tensão interfacial entre os polímeros formadores destas misturas. No entanto, para o estudo das misturas poliméricas compatibilizadas, estes modelos ainda apresentam restrições, uma vez que o desempenho do copolímero na interface entre os componentes da mistura ainda é um tópico de muita pesquisa, como a visualização do quarto pico de relaxação referente ao copolímero, a qual foi estudada neste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

A Tabela 3.1 mostra os polímeros que foram utilizados. Eles foram escolhidos levando-se em conta as considerações a seguir:

- ✓ conhecimento dos pares de polímeros no laboratório;
- ✓ possibilidade de avaliar a tensão interfacial entre os diferentes pares de polímeros da mistura polimérica ternária;
- ✓ disponibilidade.

Tabela 3.1. - Propriedades dos materiais utilizados

Material	Fornecedor	Especificação do Fornecedor	Densidade / (g/cm ³)
PP	Polibrasil	HY 6100	0,90 a 23°C
PS	Innova	N 1841	1,05 a 23°C
PMMA	Metacril	DHAF	0,94 a 20°C
PP-g-PS (70/30)	Basell Polyolefins	P1045H1	0,95 a 23°C
PP-g-PS (55/45)	Basell Polyolefins	P1085H1	0,97 a 23°C
PP-g-PMMA (50/50)	Basell Polyolefins	P1095H1	1,03 a 23°C
SEBS	Shell Química	Kraton G 1652	0,91 a 23°C

O estudo do comportamento reológico da mistura polimérica binária é a base para prever a morfologia da mistura polimérica ternária. A partir destes estudos, é possível a avaliação da tensão interfacial entre os polímeros formadores da mistura polimérica binária. O estudo da mistura polimérica PS/PMMA foi conduzido por Yee (2003) e o estudo de PP/PMMA foi realizado por Calvão (2004).

3.2. Obtenção das misturas poliméricas

A Tabela 3.2. mostra as misturas poliméricas binárias que foram obtidas a fim de se determinar a tensão interfacial entre os polímeros e a Tabela 3.3. mostra as misturas poliméricas ternárias que foram obtidas para a avaliação da evolução da morfologia.

Tabela 3.2. - Misturas poliméricas binárias

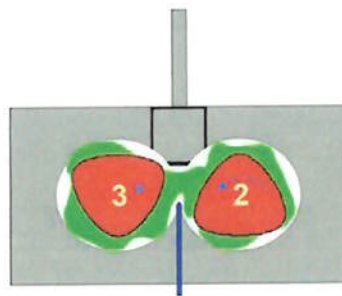
Mistura Polimérica	Copolímero Adicionado *
PP/PS (80/20)	PP-g-PS (55/45) 2, 4, 5, 7, 10, 20 e 25%
PP/PS (80/20)	PP-g-PS (70/30) 2, 4, 5, 7, 10, 20 e 25%
PP/PS (80/20)	SEBS 2, 5, 10, 20 e 25%
PP/PS (80/20)	Sem adição
PP/PS (90/10)	Sem adição

* porcentagem em peso relativa a fase dispersa PS

Tabela 3.3. - Misturas poliméricas ternárias

Mistura Polimérica	Copolímero Adicionado
PP/PS/PMMA (80/15/5)	Sem adição
PP/PS/PMMA (80/15/5)	PP-g-PS (55/45) - 10% *
PP/PS/PMMA (80/15/5)	PP-g-PS (70/30) - 10% *
PP/PS/PMMA (80/15/5)	SEBS - 10% *
PP/PS/PMMA (80/15/5)	PP-g-PMMA (50/50) - 10% **

As misturas poliméricas foram obtidas numa câmara de mistura acoplada ao Reômetro de Torque, marca Thermo Haake, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-EPUSP).

**Figura 3.1.** - Esquema da câmara de mistura com seus respectivos rotores

As misturas poliméricas foram processadas no misturador, o qual é constituído pela câmara de mistura, de volume 69cm³, contendo dois

* percentagem em peso relativa a fase dispersa PS

** percentagem em peso relativa a fase dispersa PMMA

rotores e um pistão que tem a função de garantir que o material a ser processado não saia dos limites da câmara, permitindo que o mesmo seja homogeneizado. Nesta etapa, três condições básicas foram estabelecidas:

- ✓ temperatura na câmara de mistura: 200 °C
- ✓ rotação nos eixos dos rotores: 50 rpm para as misturas poliméricas binárias e 30rpm para as misturas poliméricas ternárias
- ✓ tempo de mistura: 12 min

Para as misturas poliméricas binárias, o tempo de mistura foi composto de 2 etapas. A fase dispersa PS e o respectivo compatibilizante foram misturados durante 5 minutos e, então, uma vez que o torque encontrava-se estável, adicionou-se a fase matriz PP na concentração desejada, até completar 12 minutos.

No caso das misturas poliméricas ternárias, o tempo de mistura variou entre 5 e 12min. As fases PP e PS foram misturadas durante 5 minutos (no caso das misturas poliméricas não compatibilizada e compatibilizada com PP-g-PMMA). Aos 5min, foi adicionado o PMMA para o caso da não compatibilizada e foram adicionados PMMA e PP-g-PMMA, misturados na forma granulada, no caso da compatibilizada. No caso dos copolímeros PP-g-PS e SEBS eles foram misturados juntamente com PP e PS durante os 5min iniciais, e, após estes 5min, foi adicionado o PMMA. Estes procedimentos de mistura tiveram como objetivo a avaliação da evolução da morfologia, pois foram preparadas amostras a cada 1min, entre 5 e 12min, ou seja, foram analisadas 32 amostras no total.

Uma vez obtidas as misturas poliméricas, as amostras foram retiradas com o auxílio de espátulas, sendo então resfriadas em água à temperatura

ambiente. Após uma fratura criogênica do material, em que o mesmo ficou imerso em nitrogênio líquido por 20 minutos, o material foi prensado a 200 °C, sob 180kgf/cm² durante um período de 13 minutos, utilizando uma prensa hidráulica uniaxial, marca SIRMA e modelo HB-E, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-EPUSP); este procedimento foi conduzido para as misturas poliméricas binárias. No caso das misturas poliméricas ternárias, não houve a fase de prensagem. Como o objetivo foi de estudar a morfologia a cada minuto de mistura, elas foram fraturadas e estudadas, morfologicamente, neste formato. Para evitar a presença de umidade nas amostras, as mesmas foram mantidas em uma estufa com temperatura constante de 65°C, a vácuo, por, no mínimo, 24 horas.

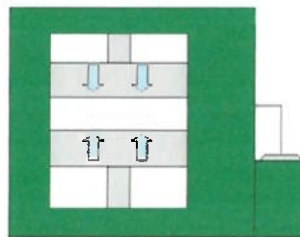


Figura 3.2. - Esquema da prensa

Através da prensagem, o material adquire o formato como mostra a Figura 3.3.. Estas amostras possuem as seguintes dimensões: 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.



Figura 3.3. - Amostra após a prensagem

3.3. Caracterização das morfologias das misturas poliméricas obtidas

Após a prensagem e permanência em estufa, as amostras foram fraturadas criogenicamente e transversalmente para suas morfologias serem analisadas. Para uma visualização melhor das fases, foi realizada uma dissolução seletiva com ácido acético para eliminar o PMMA. As morfologias das misturas poliméricas foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-EPUSP).



Figura 3.4. - Amostra fraturada

Este equipamento é da marca Philips, modelo XL 30, tensão de 15 kV. Para melhorar a condutividade elétrica das amostras, as faces fraturadas foram recobertas com ouro utilizando um *sputter coater*, marca Balzers, modelo SCD-50. A micrografia obtida possui o seguinte aspecto:

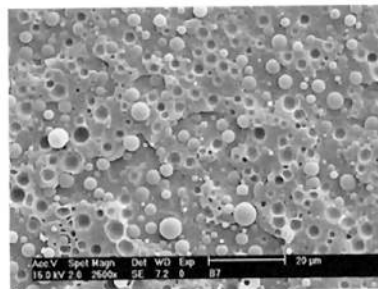


Figura 3.5. - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após esta análise no microscópio, foi feito um tratamento manual das imagens para permitir um contraste entre as fases dispersa e a matriz. O

contraste entre as fases foi obtido através do software Adobe Photoshop 6.0, de forma que a fase matriz ficou totalmente branca e a fase dispersa ficou totalmente preta, o que permitiu o reconhecimento do formato das gotas pelo software KS-300. A Figura 3.6. mostra a micrografia após o tratamento.

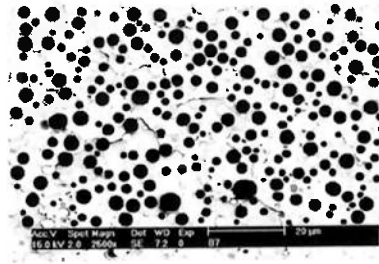


Figura 3.6. - Micrografia após tratamento manual da imagem

3.4. Ensaaios Reológicos

3.4.1. Procedimentos

As caracterizações reológicas dos materiais foram efetuadas em um reômetro rotacional, marca Rheometric Scientific SR-5000, utilizando a geometria de placas paralelas, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP (PMT-EPUSP).

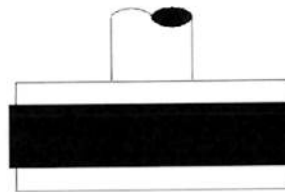


Figura 3.7. - Geometria de placas paralelas com amostra carregada no reômetro rotacional

Uma vez obtida a amostra no padrão descrito no item 3.2., foram realizadas as caracterizações reológicas. Para todas as amostras, as condições de trabalho no reômetro rotacional foram:

- ✓ temperatura: 200 °C
- ✓ após aquecimento, estabilização da temperatura: 1 h
- ✓ tempo de fusão da amostra: 10 min

3.4.2. Medidas Reológicas

Para a avaliação da tensão interfacial, três ensaios foram realizados:

- ✓ estabilidade dos polímeros puros
- ✓ determinação da região de viscoelasticidade linear
- ✓ cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes

3.4.2.1. Estabilidade dos Polímeros Puros

Ao se trabalhar com polímeros, é de fundamental importância o conhecimento do seu comportamento térmico em função do tempo. Em particular, neste trabalho, foi avaliado este comportamento durante uma varredura dos módulos de armazenamento e de perda e da viscosidade em função do tempo, com frequência e temperatura constantes. O objetivo foi avaliar a partir de qual instante estas propriedades sofrem alguma alteração indicando que pode ter ocorrido alguma modificação na estrutura molecular no polímero em análise.

3.4.2.2. Determinação da Região de Viscoelasticidade Linear

A região de viscoelasticidade linear dos polímeros se caracteriza pelo comportamento independente dos módulos dinâmico de armazenamento (G') e de perda (G'') em relação à tensão de cisalhamento (σ), quando solicitados mecanicamente em um fluxo de cisalhamento oscilatório.

Esta avaliação envolve determinar as faixas de tensão de cisalhamento numa frequência fixa nas quais os polímeros possuem um comportamento que corresponde a viscoelasticidade linear, ou seja, em que os arranjos moleculares estão em equilíbrio, sem alteração significativa na morfologia do material. As regiões de viscoelasticidade linear com relação à tensão de cisalhamento foram determinadas para duas frequências, numa varredura de tensão entre 1 e 13000Pa.

- a) alta frequência: 100rad/s, que tem um tempo de duração de aproximadamente 3 min.
- b) baixa frequência: 0,1rad/s, que tem um tempo de duração de aproximadamente de 90min.

A Figura 3.8. mostra o exemplo de um gráfico para a determinação da região de viscoelasticidade linear, onde estão dispostos G' , G'' e η em função da tensão de cisalhamento:

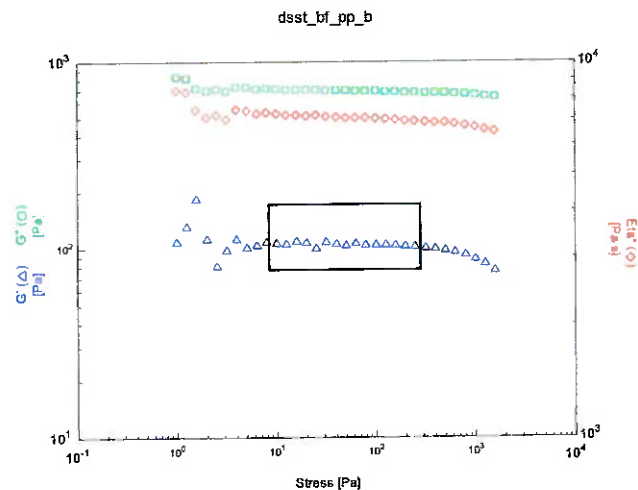


Figura 3.8. - Determinação da região viscoelasticidade linear

A partir do gráfico, foram determinados os máximos e mínimos de tensão de cisalhamento e deformação para os quais os polímeros apresentam um comportamento de viscoelasticidade linear.

3.4.2.3. Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes

Uma vez determinada a região de viscoelasticidade linear, o material foi então submetido a uma deformação do tipo senoidal. Este ensaio consiste na aplicação de uma tensão de cisalhamento oscilatória de amplitude constante com a aplicação de frequência variável no material. Este valor de tensão foi coerente com a região de viscoelasticidade linear. Os ensaios foram iniciados com ciclos de altas frequências, garantindo uma maior estabilidade do equipamento, até atingir a região de baixas frequências, ou seja, o ensaio foi iniciado com 300 rad/s e terminou em 0,01 rad/s. Desta forma, o material foi deformado em um grande intervalo de frequências sem que sua estrutura fosse fortemente alterada. A Figura 3.9. demonstra um exemplo de um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), em que são obtidas curvas de G' , G'' , η e deformação em função da frequência:

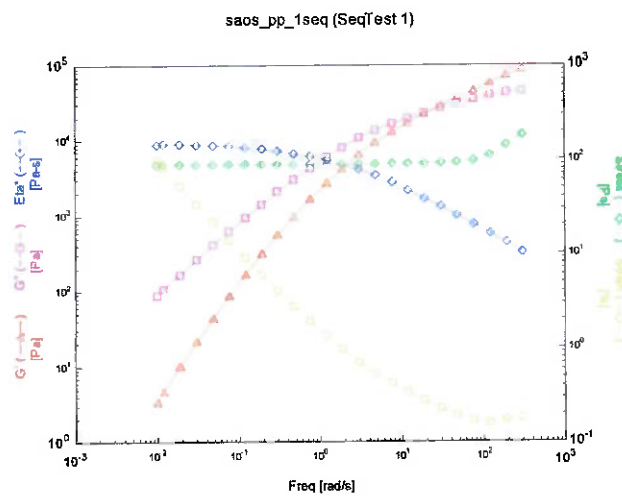


Figura 3.9. - Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) para o PP a 200°C

A partir destes valores de frequência, G' e G'' foram determinados o espectro de relaxação e a tensão interfacial, que serão detalhados no item 3.4.3.2..

3.4.3. Análises reológicas

3.4.3.1. Viscosidade de Cisalhamento Zero

Através de um ajuste da curva de viscosidade obtida no ensaio de COPA com o modelo de Carreau; Kee; Chhabra (1997), pode ser estimado o valor da viscosidade de cisalhamento zero (η_0). Esta viscosidade é obtida quando as taxas de deformação são relativamente baixas. A Figura 3.10. mostra um gráfico da viscosidade em função da taxa de deformação:

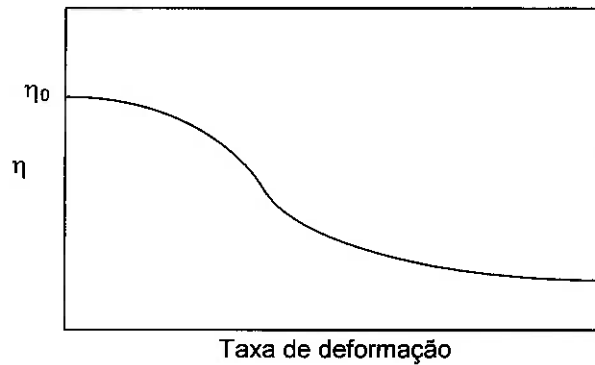


Figura 3.10. – Curva da viscosidade em função da taxa de deformação

$$\eta(\dot{\gamma}) \equiv \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (54)$$

onde η é a viscosidade, σ é a tensão de cisalhamento resultante e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

3.4.3.2. Espectro de Relaxação

Para a construção do espectro de relaxação foram utilizadas as curvas do módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G''), através de uma regressão não linear disponível no programa de análise do reômetro rotacional, Rheometric Scientific. No Anexo A estão os procedimentos de cálculo deste programa.

4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

4.1. Misturas poliméricas binárias PP/PS

4.1.1. Morfologia

A Figura 4.1. apresenta a morfologia típica das misturas poliméricas binárias estudadas neste trabalho. Pode ser visto que a morfologia é uma morfologia de gotas da fase dispersa em uma matriz contínua. Neste caso, trata-se de uma mistura polimérica PP/PS com uma composição 80/20 não compatibilizada. A Figura 4.2. mostra a mesma mistura polimérica na qual foram adicionados 5% de PP-g-PS (70/30) em relação a fase dispersa.

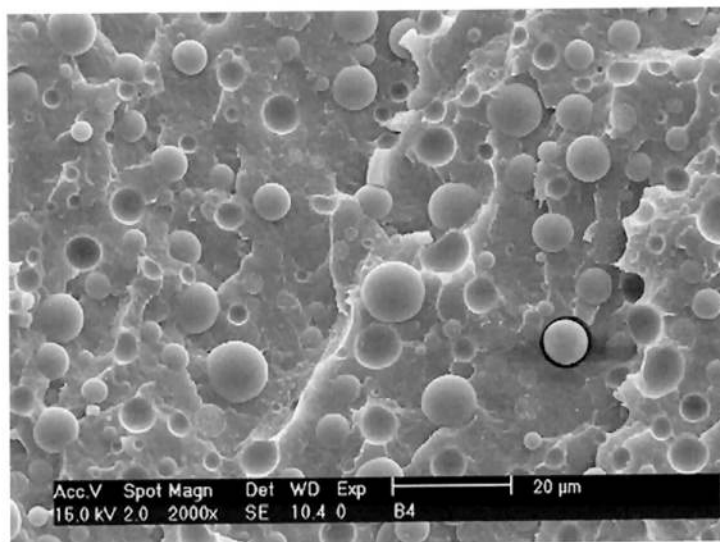


Figura 4.1. – Morfologia para a mistura polimérica binária PP/PS (80/20)

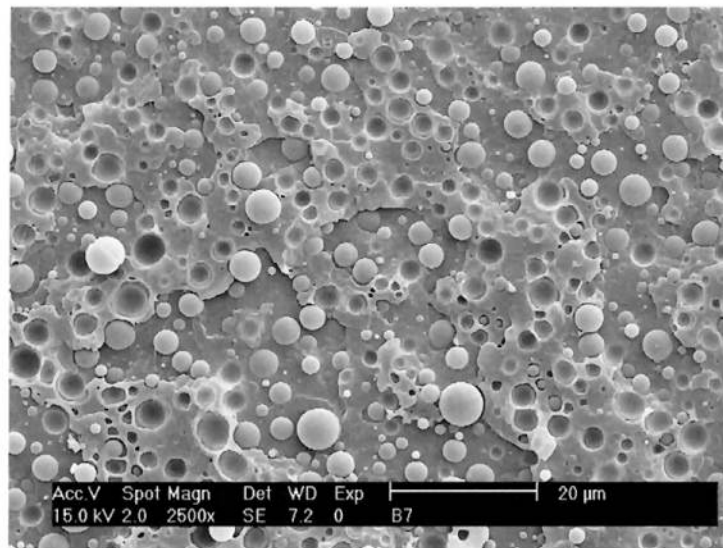


Figura 4.2. - PP/PS (80/20) +5% PP-g-PS (70/30)

Pode ser visto que a morfologia para as duas misturas poliméricas foi de dispersão de gotas em uma matriz contínua. Isto foi observado para todas as misturas poliméricas estudadas neste trabalho. Pode ser visto também que o tamanho da fase dispersa diminuiu com a adição de compatibilizante. Este fenômeno foi observado para todas as misturas poliméricas compatibilizadas, com exceção das misturas com alta concentração de compatibilizante.

A Tabela 4.1. mostra os raios estimados das misturas poliméricas utilizadas em função da concentração de compatibilizante utilizada. Foram determinados o raio volumétrico médio (R_v) e o raio numérico médio (R_n) da fase dispersa, bem como a razão entre eles.

Tabela 4.1. - Análise morfológica

Mistura Polimérica	$R_v / (\mu\text{m})$	$R_n / (\mu\text{m})$	R_v / R_n
PP/PS (80/20)	$2,98 \pm 0,45$	$1,96 \pm 0,29$	1,52
PP/PS (90/10)	$1,58 \pm 0,24$	$1,07 \pm 0,16$	1,48
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 2%	$2,09 \pm 0,31$	$1,23 \pm 0,18$	1,70
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 4%	$1,79 \pm 0,27$	$1,40 \pm 0,21$	1,28
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 5%	$1,82 \pm 0,23$	$1,13 \pm 0,17$	1,60
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 7%	$1,52 \pm 0,23$	$1,34 \pm 0,20$	1,14
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 10%	$0,93 \pm 0,14$	$0,60 \pm 0,09$	1,55
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 20%	$0,69 \pm 0,10$	$0,53 \pm 0,08$	1,32
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (55/45) 25%	?	?	?
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 2%	$2,72 \pm 0,41$	$1,07 \pm 0,16$	2,54
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 4%	$1,56 \pm 0,23$	$1,26 \pm 0,19$	1,24
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 5%	$1,64 \pm 0,25$	$1,07 \pm 0,16$	1,54
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 7%	$1,11 \pm 0,17$	$1,06 \pm 0,16$	1,07
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 10%	$1,12 \pm 0,17$	$0,82 \pm 0,12$	1,37
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 20%	?	?	?
PP/PS (80/20) + PP-g-PS (70/30) 25%	?	?	?
PP/PS (80/20) + SEBS 2%	$1,99 \pm 0,30$	$1,18 \pm 0,18$	1,68
PP/PS (80/20) + SEBS 5%	$1,18 \pm 0,18$	$0,95 \pm 0,14$	1,24
PP/PS (80/20) + SEBS 10%	$1,24 \pm 0,19$	$0,89 \pm 0,13$	1,40
PP/PS (80/20) + SEBS 20%	$0,88 \pm 0,13$	$0,51 \pm 0,08$	1,73
PP/PS (80/20) + SEBS 25%	$0,72 \pm 0,11$	$0,40 \pm 0,06$	1,81

Pode ser observado que os valores dos raios diminuíram com o aumento da concentração do compatibilizante adicionado.

Uma análise especial deve ser dada quanto ao raio de saturação da fase dispersa. Este raio representa a concentração a partir da qual qualquer quantidade de copolímero adicionada não afetará mais o valor do raio das gotas da fase dispersa. A partir de uma adição de 20% de PP-g-PS (70/30), a morfologia se caracterizou por um comportamento diferente daqueles observados para as outras misturas e que impossibilitou a determinação do R_v para aquela concentração. Resultados similares foram obtidos para as misturas poliméricas compatibilizadas com 25% de PP-g-PS (55/45). Por esta razão, não existem valores para estas misturas e não estão reportados na Tabela 4.1.. Para a compatibilização com SEBS, o comportamento foi de uma típica emulsificação dentro deste intervalo de concentração de copolímero adicionado.

A Figura 4.3. mostra uma mistura polimérica compatibilizada PP/PS + 20% de PP-g-PS (70/30).

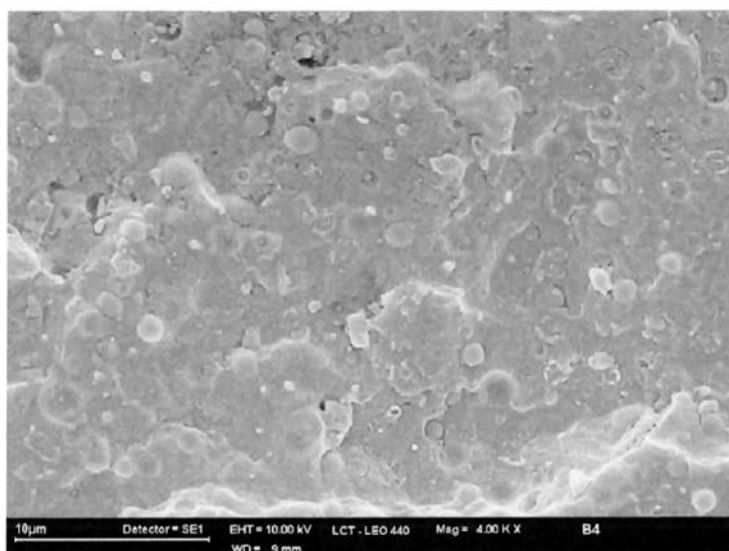


Figura 4.3. - PP/PS (80/20) + 20% PP-g-PS (70/30)

Embora a fase dispersa estivesse presente, não esteve nítida como nas Figuras 4.1. e 4.2.. A Figura 4.4. mostra a mistura polimérica compatibilizada PP/PS (80/20) + 25% de PP-g-PS (70/30).

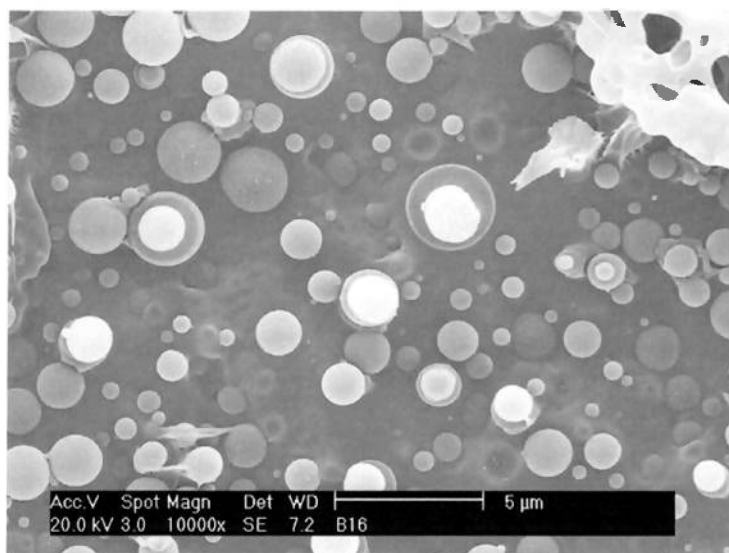


Figura 4.4. - PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30)

A morfologia foi de gotas da fase dispersa, mas com outras formas além das gotas, como a “sobreposições de gotas”. Um comportamento similar foi obtido para a mistura polimérica PP/PS (80/20) + 25% de PP-g-PS (55/45).

A mistura polimérica compatibilizada com o copolímero que tem mais PP em sua composição, PP-g-PS (70/30), apresentou esta morfologia diferente logo com, aproximadamente, 20% de copolímero adicionado. Numa análise macroscópica, uma mistura de composição 80/20 na qual é adicionada um outro material de composição 70/30 resulta em uma composição $150/50 = 3/1 = 3$. No caso da composição 55/45, a composição resultante é de $125/75 = 5/3 = 1,67$. Pode ser observado que a razão entre a quantidade de PP e a quantidade de PS é bem maior no caso

da compatibilização com PP-g-PS (70/30). Desta forma, a mistura está saturada e não há ‘espaço’ para mais compatibilização.

A Figura 4.5. mostra o raio volumétrico médio em função da concentração do copolímero para os três compatibilizantes utilizados.

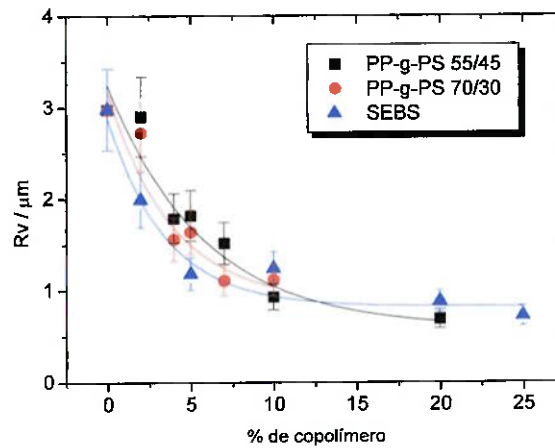


Figura 4.5. – Gráfico comparativo das curvas de emulsão de três copolímeros

Estas curvas são exponenciais e foram determinadas a partir da equação (55). Esta equação representa uma boa estimativa da relação entre o raio da gota da fase dispersa e a concentração do compatibilizante, (Macaúbas; Demarquette (2001)).

$$\frac{R_{nc} - R_{\infty}}{R_0 - R_{\infty}} = e^{-n_1 c} \quad (55)$$

onde R_{nc} é o raio médio da fase dispersa a uma concentração c de compatibilizante, R_0 é o raio médio da fase dispersa para a mistura sem compatibilizante, R_{∞} representa o raio médio para uma concentração infinita de compatibilizante e n_1 é o coeficiente que determina a eficiência

do compatibilizante na mistura polimérica. A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos para os compatibilizantes PP-g-PS (70/30), PP-g-PS (55/45) e SEBS utilizados neste trabalho de forma comparativa aos trabalhos de Macaúbas; Demarquette (2001), Souza; Demarquette (2002a) e Yee (2003).

Tabela 4.2. - Valores de R_0 e n_1 obtidos pela na equação 55

Compatibilizante	R_0 (μm)	R_∞ (μm)	n_1
PP-g-PS 55/45		0,58	0,17
PP-g-PS 70/30	2,98	0,86	0,26
SEBS		0,82	0,29
SEBS (PP/PS) (Macaúbas; Demarquette (2001))	1,66	0,65	0,45
SEBS (PP/HDPE) (Souza; Demarquette (2002a))	1,68	1,16	0,34
PS-r-PMMA (PS/PMMA) (Yee (2003))	0,51	0,37	0,13

Pode ser visto pela Tabela 4.2, em que R_0 é o raio para mistura polimérica não compatibilizada, R_∞ representa o raio da fase dispersa para uma concentração infinita de compatibilizante e n_1 é o coeficiente de compatibilização do copolímero que, numa análise qualitativa, o

copolímero que se apresentou mais eficiente como agente emulsificante foi o SEBS. Estes resultados também mostram uma equivalência na qualidade de compatibilização dos copolímeros PP-g-PS (70/30) e SEBS.

4.1.2. Reologia

4.1.2.1. Estudo da estabilidade dos polímeros puros

No sentido de avaliar a degradação dos materiais utilizados neste trabalho, foi realizado um ensaio no reômetro rotacional no qual é medida a viscosidade, G' e G'' em função do tempo.

Para exemplificar, a Figura 4.6. mostra um ensaio típico do estudo da estabilidade térmica de polímero. Neste caso estão sendo mostrado G' , G'' e η em função do tempo para a mistura polimérica PP/PS (80/20) + 25% de PP-g-PS (70/30), a uma temperatura de 200°C. Pode ser visto que a mistura polimérica se manteve estável durante um período de 8 horas. O mesmo comportamento foi obtido para todos os polímeros e misturas poliméricas.

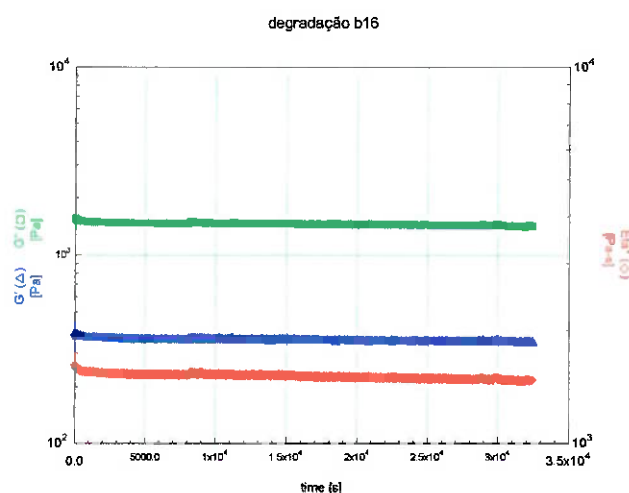


Figura 4.6. – Estabilidade térmica para a mistura polimérica PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30)

4.1.2.2. Determinação da Região de Viscoelasticidade Linear

Os ensaios reológicos para determinar a região de viscoelasticidade linear em relação à tensão de cisalhamento foram realizados em altas frequências (100 rad/s) e baixas frequências (0,1 rad/s). Duas curvas foram obtidas e, uma comparação entre as mesmas foi realizada para que fosse estipulado um intervalo de tensão que satisfizesse as duas condições. Na Tabela 4.3. estes parâmetros são apresentados para os materiais utilizados neste trabalho:

Tabela 4.3. - Determinação da tensão para o ensaio de COPA

Material	Intervalo de Tensão / (Pa)	Tensão estipulada para COPA / (Pa)
PP	200 a 1000	700
PS	10 a 5000	1000
PMMA	40 a 5000	1000
PP/PS (80/20)	10 a 800	50
PP/PS (80/20) compatibilizadas	10 a 100	50

4.1.2.3. Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes

A Figura 3.9. mostra um exemplo típico de um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Neste caso trata se de uma amostra de PP para a qual o ensaio foi realizado a uma temperatura de 200°C:

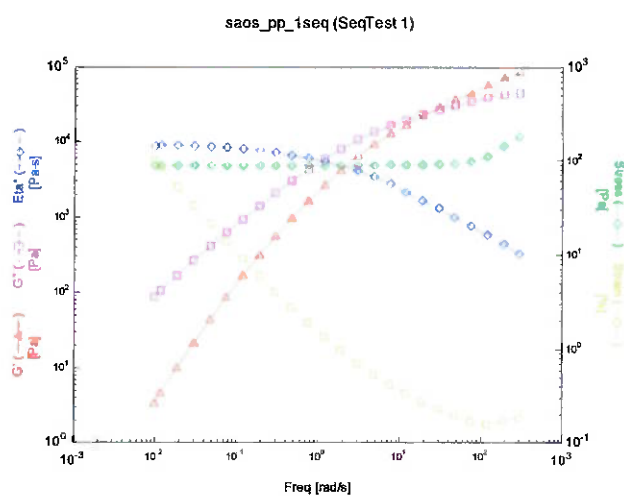


Figura 3.9.- Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes para o PP a 200°C

Na realização dos ensaios reológicos no reômetro rotacional, além das variáveis descritas anteriormente, existe um parâmetro que, na maioria dos ensaios, é mantido constante: o número de pontos por década na escala logarítmica do gráfico obtido durante o ensaio. Com o objetivo de avaliar qual a influência que este número de pontos por década poderia ter nos resultados, foi realizada uma varredura do número de pontos por década variando de 2 a 8 pontos, resultados no Anexo B. Nestes resultados, o desvio padrão foi menor para 6 pontos. Desse modo, foram realizados ensaios, de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), utilizando 6 pontos por década, para todas as misturas poliméricas.

4.1.2.4. Avaliação da Viscosidade de Cisalhamento zero

Os ensaios de COPA, realizados com 6 pontos por década, foram utilizados para inferir a viscosidade de cisalhamento zero para os materiais estudados. Estes valores são reportados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. – Viscosidades de cisalhamento zero determinadas com 6 pontos por década

Mistura Polimérica	Viscosidade de cisalhamento zero η_0 (Pa.s)
PP	7000
PS	2400
PMMA	12900
PS + 2% PP-g-PS (55/45)	2200
PS + 5% PP-g-PS (55/45)	2600
PS + 10% PP-g-PS (55/45)	3000
PS+ 20% PP-g-PS (55/45)	5300
PS + 25% PP-g-PS (55/45)	5400
PS + 2% PP-g-PS (70/30)	2300
PS + 5% PP-g-PS (70/30)	2800
PS + 10% PP-g-PS (70/30)	3500
PS + 20% PP-g-PS (70/30)	3800
PS + 25% PP-g-PS (70/30)	4000
PS + 2% SEBS	2400
PS + 5% SEBS	2500
PS + 10% SEBS	3600
PS + 20% SEBS	6800
PS + 25% SEBS	11100

4.1.2.5. Avaliação do Espectro de Relaxação

As Figuras 4.7. a 4.9. apresentam os espectros de relaxação para os materiais puros, PP e PS, as misturas não compatibilizada e compatibilizada com os três copolímeros PP-g-PS (55/45), PP-g-PS (70/30) e SEBS, respectivamente, com a utilização do programa do reômetro (Rheometric Scientific). Nestas figuras, estão dispostos o módulo de relaxação ponderado em função do tempo. Para a obtenção destes espectros foram realizados ensaios variando a frequência de 300 a 0,01 rad/s, a uma temperatura de 200°C. Estas figuras mostram os espectros de relaxação para apenas duas misturas poliméricas compatibilizadas para melhor clareza. Os espectros de relaxação para as outras misturas poliméricas compatibilizadas são apresentados no Anexo C.

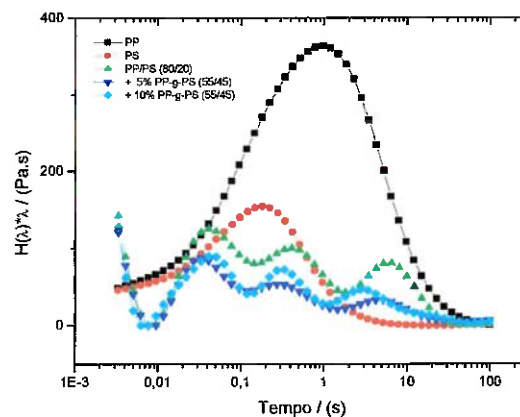


Figura 4.7. - Espectro de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45)

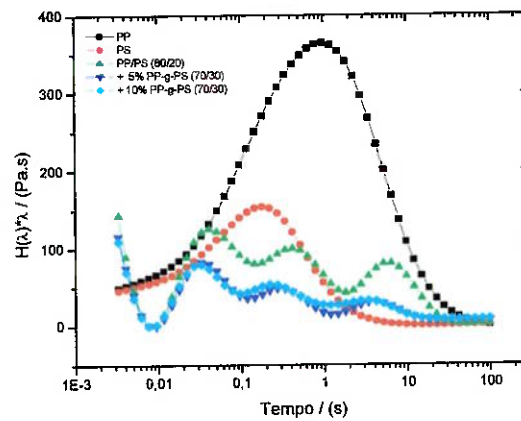


Figura 4.8. - Espectro de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30)

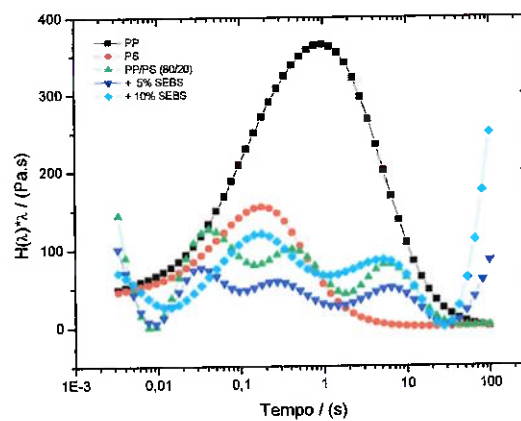


Figura 4.9. - Espectro de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS

Pode ser visto nas Figuras 4.7 a 4.9 que a mistura polimérica não compatibilizada apresentou três tempos de relaxação. Os dois primeiros relativos aos componentes da mistura polimérica que são superpostos e o terceiro relativo à forma das gotas da fase dispersa. Estes tempos de relaxação sofrem um pequeno deslocamento para a esquerda em função da mistura dos materiais. Pode ser visto que as misturas poliméricas compatibilizadas apresentaram também apenas 2 tempos de relaxação. Estes dois tempos correspondem a fases da mistura polimérica e a forma das gotas da fase dispersa, respectivamente. Pode ser visto que não foi possível a visualização de um terceiro pico (quarto tempo de relaxação) que corresponderia à relaxação do compatibilizante como descrito em 2.4.3. e como tem sido observado por Friedrich; Riemann; Cantow (1997) quando trabalharam com misturas poliméricas de PS/PMMA.

As Tabelas 4.5. a 4.8. apresentam dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para as misturas poliméricas não compatibilizada, compatibilizada com PP-g-PS (55/45), PP-g-PS (70/30) e SEBS, respectivamente. Os tempos de relaxação, estimados, da forma das gotas da fase dispersa, λ_{Fest} , para a mistura não compatibilizada foram calculados utilizando um valor de tensão interfacial de 0,006 N/m (Morita (2002)), empregando a equação (53). Estas tabelas também comparam estes valores com os valores médios obtidos experimentalmente, λ_{Fexp} . Foram realizados, para cada amostra, três ensaios para avaliação da reprodutividade dos valores obtidos. Estes valores estão reportados no Anexo D. Para as misturas compatibilizadas foram utilizados valores hipotéticos de tensão interfacial de 0,005 N/m para uma concentração de 2% de copolímero, 0,004 N/m para 5%, 0,003 N/m para 10%, 0,002 N/m para 20% e 0,001 N/m para 25%.

Tabela 4.5. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada

% de cop.	R_v (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{teo} (mN/m)	K	ϕ	λ_F exp. (s)	λ_F est. (s)
0	2,98	7000	2400	6	0,343	0,2	5,8	6,5

Tabela 4.6. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45)

% de cop.	R_v (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{teo} (mN/m)	K	ϕ	λ_F exp. (s)	λ_F est. (s)
2	2,09	7000	2200	5	0,314	0,2	5,0	5,4
5	1,82	7000	2600	4	0,371	0,2	4,6	6,0
10	0,93	7000	3000	3	0,429	0,2	3,3	4,2
20	0,69	7000	5300	2	0,757	0,2	10,8	5,5
25	a	7000	5400	1	0,771	0,2	2,7	b

^a não foi determinado

^b R_v não foi determinado

Tabela 4.7. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30)

% de cop.	R_v (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{teo} (mN/m)	K	ϕ	λ_F exp. (s)	λ_F est. (s)
2	2,72	7000	2300	5	0,329	0,2	5,7	7,0
5	1,64	7000	2800	4	0,400	0,2	4,6	5,5
10	1,12	7000	3500	3	0,500	0,2	3,3	5,3
20	a	7000	3800	2	0,543	0,2	3,0	b
25	a	7000	4000	1	0,571	0,2	2,9	b

Tabela 4.8. - Dados médios obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS

% de cop.	R_v (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{teo} (mN/m)	K	ϕ	λ_F exp. (s)	λ_F est. (s)
2	1,99	7000	2400	5	0,343	0,2	8,6	5,2
5	1,18	7000	2500	4	0,357	0,2	7,0	3,9
10	1,24	7000	3600	3	0,514	0,2	6,2	5,9
20	0,88	7000	6800	2	0,971	0,2	8,0	7,8
25	0,72	7000	11100	1	1,586	0,2	7,6	15,8

Pode ser observado que o tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa, λ_F , diminuiu com a adição do copolímero no intervalo de 2 a 10% de adição. No entanto, esse comportamento não se aplicou a concentrações maiores de que 10%, em que não houve uma correlação

direta entre os parâmetros. Neste último caso, o valor deste tempo de relaxação aumentou e depois decresceu novamente, para todos os copolímeros adicionados. Este comportamento pode indicar uma influência direta da interface entre os componentes da mistura, ou seja, para as altas concentrações de copolímeros a fase dispersa está tão pequena que o seu tamanho apresenta pouco efeito no valor do tempo de relaxação, restando apenas a influencia por parte do copolímero.

Utilizando as Tabelas 4.5. a 4.8., pode ser observado que os copolímeros graftizados não apresentaram tantas diferenças entre os valores de λ_1 ; porém, em comparação com o SEBS, este apresentou tempos maiores que os outros compatibilizantes. Este comportamento depende muito da viscosidade da fase dispersa com o copolímero, que se apresentou maior no caso com SEBS do que no caso da compatibilização com os copolímeros graftizados. O material sendo mais viscoso caracteriza uma resistência maior à tensão aplicada e, conseqüentemente, o tempo de relaxação em resposta a esta tensão também é maior.

A partir dos valores de $\lambda_{r\text{exp}}$ foram obtidos os valores dos raios volumétrico médios da misturas para as quais não foi possível inferir este parâmetro a partir da análise por microscopia eletrônica de varredura, MEV. A Tabela 4.9. mostra estes valores:

Tabela 4.9. – Raio volumétrico médio obtido a partir dos tempos de relaxação (λ_r) obtidos experimentalmente

Mistura Polimérica	$R_v / (\mu\text{m})$
PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (55/45)	0,17
PP/PS (80/20) + 20% PP-g-PS (70/30)	0,41
PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30)	0,20

Pode ser observado que são valores bem pequenos e que sua avaliação através da microscopia eletrônica de varredura, MEV, tornar-se-ia cautelosa aplicando os procedimentos discutidos no item 3.3. para a determinação do raio volumétrico médio da fase dispersa.

No sentido de avaliar a presença ou não do terceiro pico, ou seja, do quarto tempo de relaxação, foram conduzidos ensaios num intervalo de frequência maior, de 300 a 0,0019 rad/s, para concentrações de 5 e 10% de copolímero adicionado. Foi evitado trabalhar com concentrações altas de copolímeros, devido às dificuldades encontradas com as misturas poliméricas binárias; e com concentrações baixas de copolímeros, pois isto pode acarretar na não visualização do quarto pico de relaxação. A Figura 4.10. apresenta os espectros para a mistura polimérica compatibilizada com PP-g-PS (55/45), a Figura 4.11. para a mistura compatibilizada com PP-g-PS (70/30) e a Figura 4.12. para a mistura compatibilizada com SEBS.

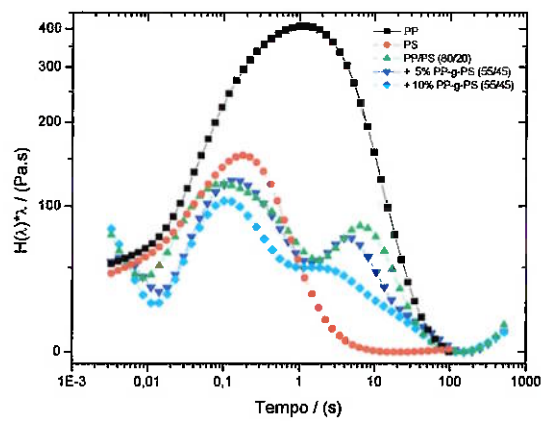


Figura 4.10. – Espectros de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45), em um intervalo de frequência de 300 – 0,0019 rad/s

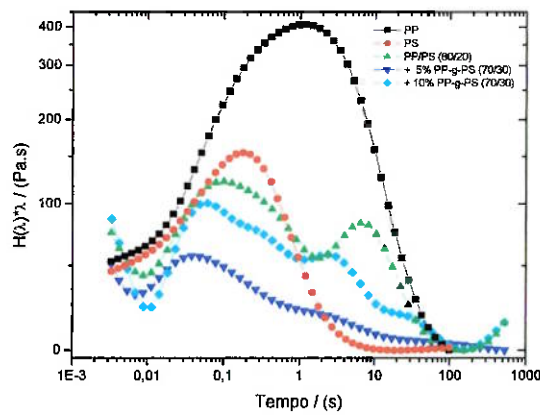


Figura 4.11. – Espectros de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30), em um intervalo de frequência de 300 – 0,0019 rad/s

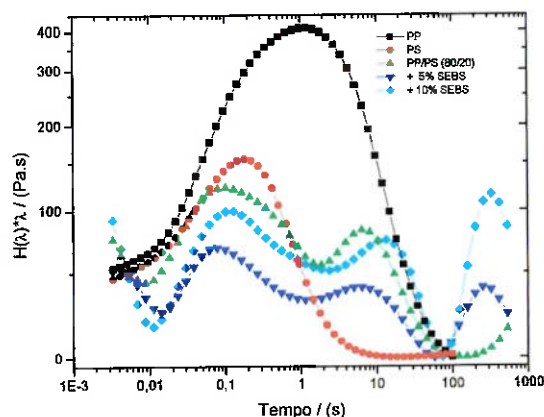


Figura 4.12. – Espectros de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS, em um intervalo de frequência de $300 - 0,0019 \text{ rad/s}$

Pode ser visto através destes resultados, que o quarto tempo de relaxação foi observado apenas com a adição de SEBS. Para os demais copolímeros, houve uma tendência do aparecimento deste tempo de relaxação, uma vez que a curva mostrou uma pequena ascensão. Porém, neste caso, para a visualização deste tempo de relaxação seriam necessários COPA num intervalo de frequência muito maior do que o utilizado. Isto denota, mais uma vez, a forte dependência do aparecimento deste tempo de relaxação com o que ocorre na interface entre os polímeros formadores da mistura polimérica. Os copolímeros *graftizados* comportam-se como se apenas tivessem sido adicionados mais PP e PS à mistura polimérica, enquanto que o SEBS demonstra ser uma interface fortemente ativa entre as duas fases da respectiva mistura.

Os valores de λ_β estimados, $\lambda_{\beta_{\text{cst}}}$ foram calculados a partir da equação (52) e os valores de β_{20} foram obtidos a partir da equação (51), a qual é função das equações (45) e (48), reescritas a seguir para visualização.

$$\lambda_F = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 - \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (51)$$

$$\lambda_\beta = \frac{\lambda_{12}}{2} \left[1 + \left(1 - 4 \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{12}} \right)^{0.5} \right] \quad (52)$$

$$\lambda_{12} = \frac{R_v \eta_m}{8 \beta_{20}} \frac{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\gamma} (13K+12) - 2\phi \left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\gamma} (13K+8) \right)}{(1-\phi)} \quad (48)$$

$$\lambda_{11} = \frac{R_v \eta_m}{4\gamma} \frac{(19K+16)[2K+3-2\phi(K-1)]}{10(K+1) + \frac{\beta_{20}}{\gamma} (13K+12) - 2\phi \left((5K+2) + \frac{\beta_{20}}{2\gamma} (13K+8) \right)} \quad (45)$$

Para o cálculo destes parâmetros, foram necessários os valores de tensão interfacial, que são descritos no item a seguir e estão dispostos nas Tabela 4.10. a 4.13., seguidos de uma discussão dos respectivos valores obtidos.

4.1.2.6. Cálculos da Tensão Interfacial

4.1.2.6.1. Análises pelos modelos de Palierne (1990, 1991) e Bousmina (1999)

A Figura 4.13. mostra o comportamento de viscoelasticidade linear da mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada a uma temperatura de 200° C. Os símbolos representam os dados experimentais e a linha continua representa o comportamento previsto pelo modelo de Palierne (1990, 1991).

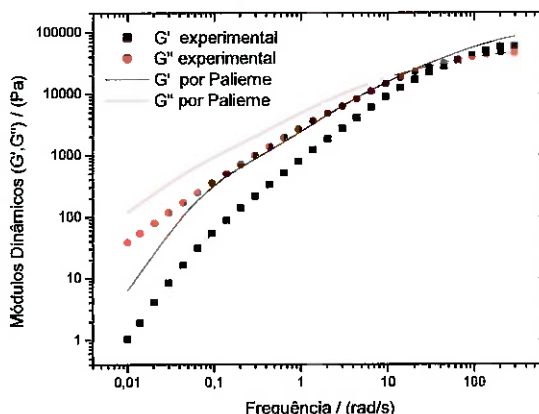


Figura 4.13. – *Viscoelasticidade Linear da mistura PP/PS (80/20) e modelo de Palierne a 200°C*

Pode ser observado que o comportamento linear da mistura PP/PS (80/20) não pode ser bem descrito pelo modelo de Palierne (1990). Não houve faixas de frequência que permitissem um ajuste das curvas e, conseqüentemente, a condução do cálculo da tensão interfacial.

A Figura 4.14. mostra o comportamento de viscoelasticidade linear da mesma mistura, porém comparado com a previsão do modelo de Bousmina (1999).

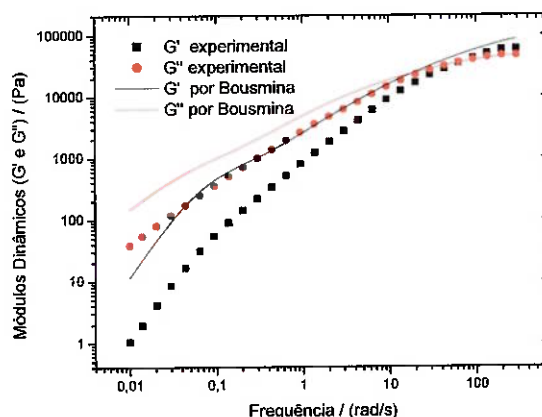
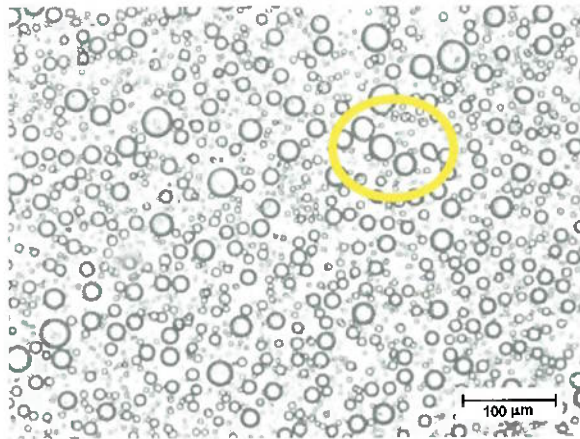
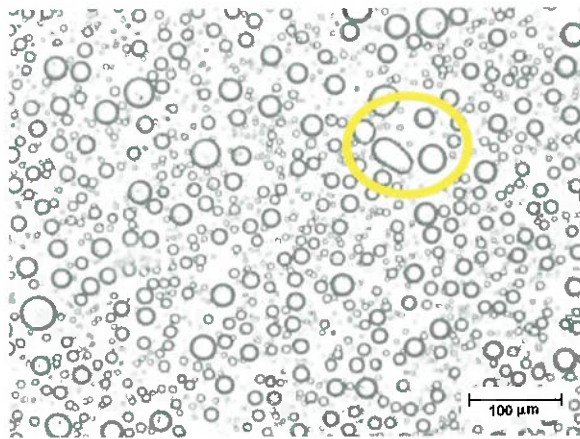


Figura 4.14. - *Viscoelasticidade Linear da mistura PP/PS (80/20) e modelo de Bousmina a 200°C*

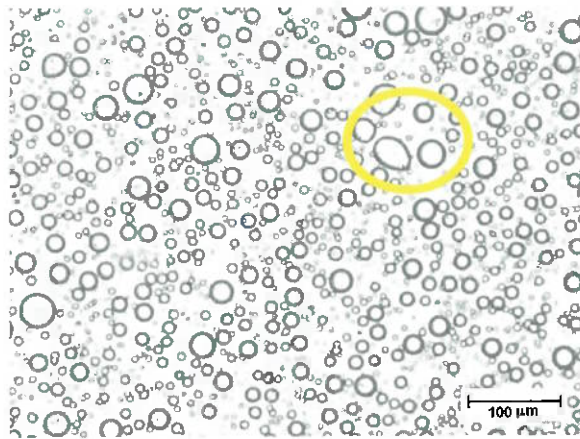
Da mesma forma, não foi possível obter um ajuste com o modelo de Bousmina (1999). Assim, levantou-se a hipótese de que poderia estar havendo coalescência nas misturas poliméricas durante o ensaio reológico. Para averiguar a veracidade desta hipótese, foi conduzido um estudo através de microscopia óptica, Microscópio Eletrônico - Olympus BX50F4, para avaliar a influência da temperatura e tempo de ensaio durante um ensaio de (COPA), para a mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada. A Figura 4.15. mostra imagens obtidas durante um ensaio de, aproximadamente, 90 minutos (duração de um ensaio de COPA, a 200°C).



amostra a 65 min



amostra a 87 min



amostra a 89 min

Figura 4.15. – *Imagens microscópicas que mostram a coalescência de algumas gotas para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada (100 x)*

Pode ser visto que há algumas que gotas coalescem durante estes 89 minutos. Palierne (1990, 1991) e Bousmina (1999) não consideram, em seus modelos, a presença de coalescência na mistura. No entanto, a mistura polimérica PP/PS possuiu uma tensão interfacial razoavelmente alta, 6mN/m, e uma razão de viscosidade de 0,34. Isto mostra uma vulnerabilidade da ocorrência da colisão entre as gotas e, conseqüentemente, uma coalescência das gotas.

Este comportamento, de não ajuste aos modelos de Palierne (1990, 1991) e Bousmina (1999) também foi observado para as misturas poliméricas compatibilizadas. Para este caso, além da coalescência, a utilização destes modelos não é indicada para a avaliação do comportamento de misturas poliméricas compatibilizadas.

4.1.2.6.2. Análise pelo Espectro de Relaxação

As Tabelas 4.10. a 4.13. mostram um resumo da avaliação do espectro de relaxação obtida para as misturas poliméricas binárias nos intervalos de frequência utilizados. Nesta tabela os valores de tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica são também reportados. A tensão interfacial foi avaliada através das equações de Graebeling; Muller; Palierne (1993) e Jacobs et al. (1999). Nos casos em que o quarto tempo de relaxação não foi observado, a tensão interfacial foi calculada a partir do valor do terceiro tempo de relaxação, ou seja, da relaxação da forma das gotas da fase dispersa. Para as misturas compatibilizadas com SEBS, nas quais foi visualizado o quarto tempo de relaxação, a tensão interfacial foi calculada a partir dos dois tempos de relaxação. Embora seja o método mais indicado para misturas poliméricas compatibilizadas, talvez não seja a análise mais correta devido a coalescência.

Tabela 4.10. – Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) não compatibilizada

% de cop.	R_c (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{ec} (mN/m)	K	ϕ	λ_{AF} exp. (s)	λ_{AF} est. (s)	γ por λ_{AF} exp. (mN/m)	λ_{AF} exp. (s)	λ_{AF} est. (s)	β_{20} est. (N/m)	γ_1 por λ_{AF} exp. (mN/m)	γ_2 por λ_{AF} exp. (mN/m)
0	2,98	7000	2400	6	0,343	0,2	6,5	6,5	6,7	c	c	c	c	c

c não se aplica

Tabela 4.11. - Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45)

% de cop.	R _c (µm)	η _m (Pa.s)	η _d (Pa.s)	γ _∞ (mN/m)	K	φ	λ _{AF} exp. (s)	λ _{AF} est. (s)	γ por λ _{AF} exp. (mN/m)	λ _{AF} exp. (s)	λ _{AF} est. (s)	β _∞ est. (N/m)	γ ₁ por λ _{AF} exp. (mN/m)	γ ₂ por λ _{AF} exp. (mN/m)
2	2,09	7000	2200	5	0,314	0,2	5,0	5,6	5,4	d	946,6	2,8x10 ⁴	d	d
5	1,82	7000	2600	4	0,371	0,2	4,6	6,0	5,2	e	478,4	5,1x10 ⁴	f	f
10	0,93	7000	3000	3	0,429	0,2	3,3	4,3	3,9	e	1092,0	1,2x10 ⁴	f	f
20	0,69	7000	5300	2	0,757	0,2	10,8	5,5	3,4	d	g	g	d	d
25	g	7000	5400	1	0,771	0,2	2,7	h	h	d	h	h	h	h

^d ensaio não realizado

^e não foi observado

^f λ_{AF} não foi observado

^g não foi determinado

^h R_c não foi determinado

Tabela 4.12. - Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (70/30)

% de cop.	R _c (µm)	Π _m (Pa.s)	Π _d (Pa.s)	γ ₀₀₀ (mN/m)	K	φ	λ _d exp. (s)	λ _d est. (s)	γ por λ _d exp. (mN/m)	λ _d exp. (s)	λ _d est. (s)	β _∞ est. (N/m)	γ ₁ por λ _d exp. (mN/m)	γ ₂ por λ _d exp. (mN/m)
2	2,72	7000	2300	5	0,329	0,2	5,7	4,3	6,2	d	1257,5	2,7x10 ⁻⁴	d	d
5	1,64	7000	2800	4	0,400	0,2	4,6	6,6	4,8	e	-1487,5	-1,5x10 ⁻⁴	f	f
10	1,12	7000	3500	3	0,500	0,2	3,3	5,3	3,5	e	172,7	9,4x10 ⁻⁴	f	f
20	g	7000	3500	2	0,543	0,2	3,0	h	h	d	h	h	h	h
25	g	7000	4000	1	0,571	0,2	2,9	h	h	d	h	h	h	b

Tabela 4.13. - Dados experimentais e dados obtidos para a avaliação da tensão interfacial para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS

% de cop.	R _r (μm)	η _m (Pa.s)	η _d (Pa.s)	γ [∞] (mN/m)	K	φ	λ _r exp. (s)	λ _r est. (s)	γ por λ _r exp. (mN/m)	λ _p exp. (s)	λ _p est. (s)	β ₃₀ est. (N/m)	γ _i por λ _p exp. (mN/m)	γ ₂ por λ _p exp. (mN/m)
2	1,99	7000	2400	5	0,343	0,2	8,6	5,2	3,0	d	1057,2	2,5x10 ⁻⁵	d	d
5	1,18	7000	2500	4	0,357	0,2	7,0	3,9	2,2	253,1 ± 38,0	679,7	2,3x10 ⁻⁵	2,2	0,072
										253,1 ± 38,0				
10	1,24	7000	3600	3	0,514	0,2	6,2	5,9	2,9	324,1 ± 48,6	4269,4	0,4x10 ⁻⁵	2,9	0,066
										253,1 ± 38,0				
20	0,88	7000	6800	2	0,971	0,2	8,0	7,7	1,9	d	-1136,8	-1,4x10 ⁻⁵	d	d
25	0,72	7000	11100	1	1,586	0,2	7,6	15,8	2,1	d	1174,9	1,5x10 ⁻⁵	d	d

Os valores estimados para β_{20} e λ_{β} , para alguns casos, apresentaram-se negativos. Isto é justificado pelo fato de que o programa utilizado para avaliá-los, Maple 8.0, está no limite de seus cálculos. Portanto, estas estimativas de β_{20} e λ_{β} mostram apenas uma ordem de grandeza destes valores. A medida em que os valores de β_{20} vão tendendo a zero, o valor de λ_{β} tende ao infinito. Ou seja, quanto menor este valor de β_{20} , mais difícil é a observação do pico de relaxação relativo ao compatibilizante, se aproximando do comportamento de uma mistura polimérica não compatibilizada. Contudo, não houve uma relação direta entre os valores obtidos experimentalmente para λ_{β} como uma função da composição do copolímero.

Foram determinados dois valores de tensão interfacial a partir de λ_{β} . Um destes valores foi muito similar ao encontrado considerando apenas o terceiro tempo de relaxação. No sentido de avaliar qual destes valores seria considerado, duas situações foram simuladas. Quando foi estimado que o valor de λ_{β} tenderia ao infinito, uma das tensões interfaciais encontradas foi extremamente pequena e pôde ser dita igual a zero. Para a simulação de λ_{β} sendo igual a zero foram encontrados valores de tensão interfacial, de mesmo valor numérico, porém de sinais opostos. Assim, foram desprezados os valores negativos e os valores muito pequenos de tensão interfacial. Esta análise permite a conclusão de que o quarto tempo de relaxação encontrado no espectro obtido dos ensaios de COPA é relativo ao processo de compatibilização do copolímero.

Os valores de λ_{β} , previstos teoricamente, foram diferentes daqueles obtidos experimentalmente para a compatibilização com SEBS, uma vez que não foram obtidos estes tempos de relaxação para os copolímeros

graftizados. Assim, a visualização destes tempos de relaxação para as misturas compatibilizadas com os copolímeros *graftizados* pode ser possível, mas em um tempo maior do que aqueles obtidos para o SEBS. Para isto, seriam necessários ensaios de COPA com um intervalo de frequência maior, o que não é indicado devido à degradação dos materiais.

Embora não tenha sido possível estabelecer uma relação entre os valores de composição do copolímero com $\lambda_{\beta_{teo}}$, acredita-se que eles influenciem. Na verdade, esta dependência está conjugada com outras propriedades, principalmente com os tempos de relaxação λ_t , que, como visto anteriormente e discutido no Anexo D, varia de um ensaio para outro em uma mesma amostra. No entanto, os valores de tensão interfacial obtidos, para o caso do SEBS, utilizando-se o tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa e utilizando-se o tempo relativo ao processo de relaxação do compatibilizante foram iguais.

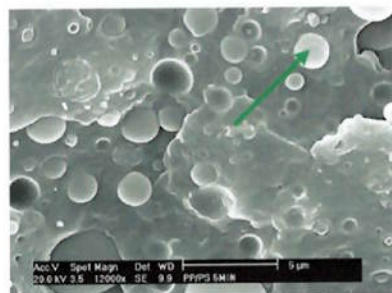
4.2. Misturas Poliméricas Ternárias PP/PS/PMMA

4.2.1. Morfologia

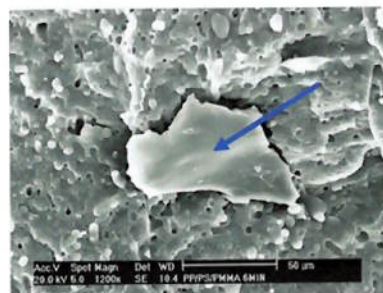
As morfologias das misturas poliméricas ternárias, PP/PS/PMMA (80/15/5), avaliadas através de sua evolução ao longo do tempo de processamento, são apresentadas a seguir. Para as misturas poliméricas compatibilizadas com PP-g-PS e SEBS, a quantidade adicionada do respectivo copolímero, 10%, foi em peso em relação a fase dispersa PS. No caso da compatibilização com PP-g-PMMA, a porcentagem em peso foi em relação a fase PMMA. Foi estudado cada caso, de forma que as morfologias foram obtidas entre 5 e 12min, com intervalos de 1min.

4.2.1.1. Estudo da evolução da morfologia das misturas poliméricas ternárias

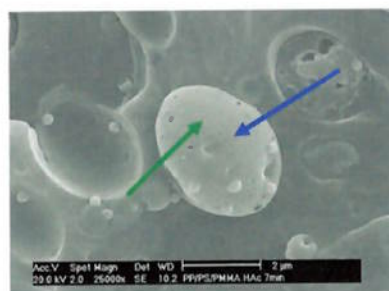
As Figuras 4.16. a 4.20. mostram algumas das micrografias obtidas para cada caso, em cada tempo de processamento avaliado. Outras micrografias podem ser vistas no Anexo E. As setas azuis se referem ao PMMA e as setas verdes se referem ao PS.



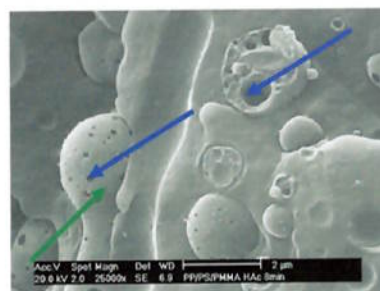
PP/PS 5min



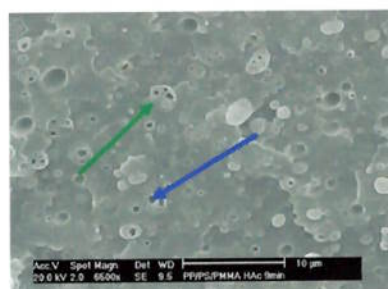
PP/PS 5min + PMMA 1min



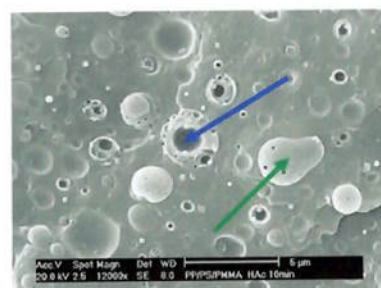
PP/PS 5min + PMMA 2min



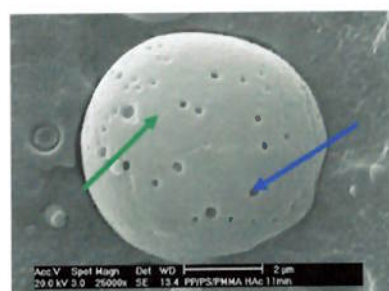
PP/PS 5min + PMMA 3min



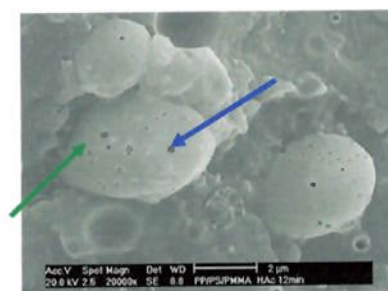
PP/PS 5min + PMMA 4min



PP/PS 5min + PMMA 5min

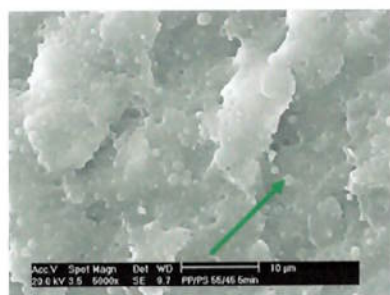


PP/PS 5min + PMMA 6min



PP/PS 5min + PMMA 7min

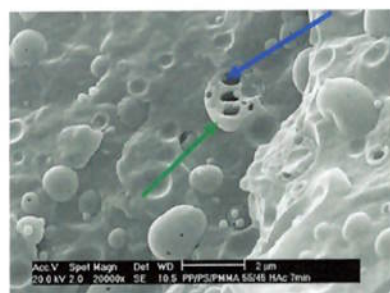
Figura 4.16. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA não compatibilizada



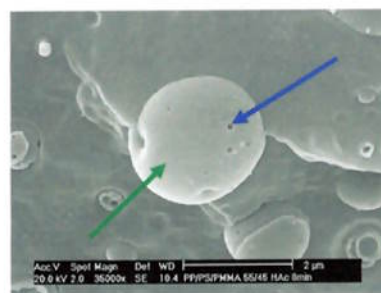
PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min



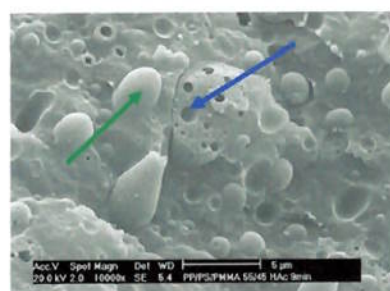
PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 1min



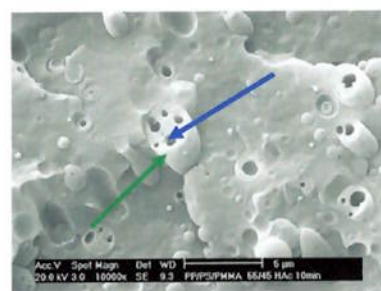
PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 2min



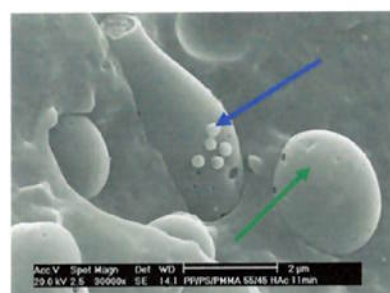
PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 3min



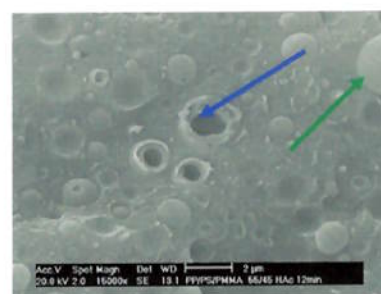
PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 4min



PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 5min

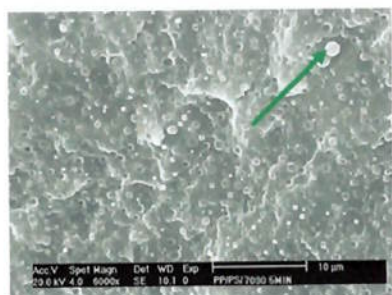


PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 6min

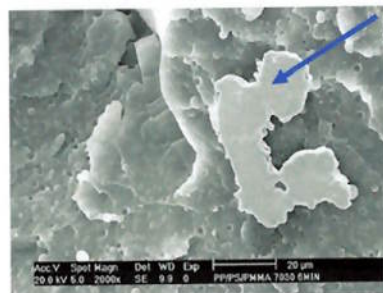


PP/PS/PP-g-PS (55/45) 5min + PMMA 7min

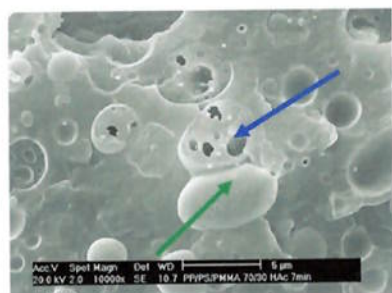
Figura 4.17. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + PP-g-PS (55/45)



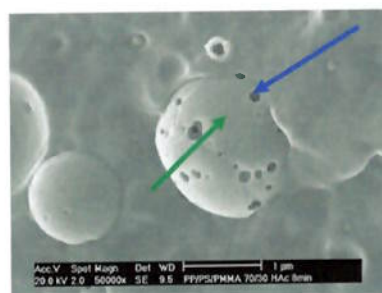
PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min



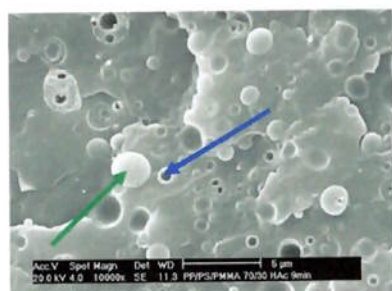
PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 1min



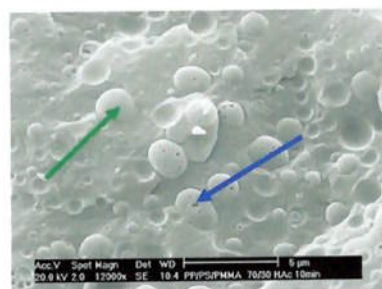
PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 2min



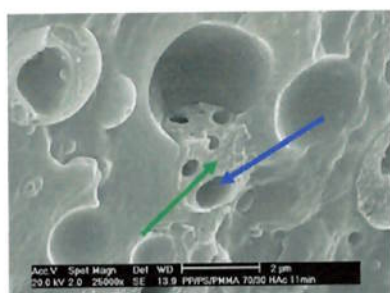
PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 3min



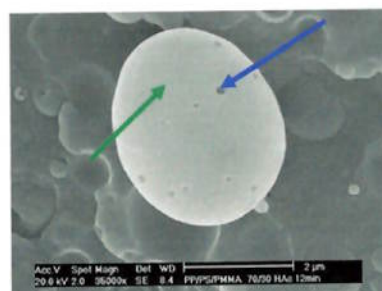
PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 4min



PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 5min

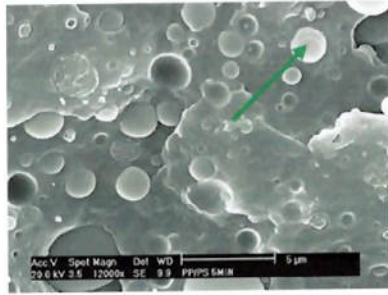


PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 6min

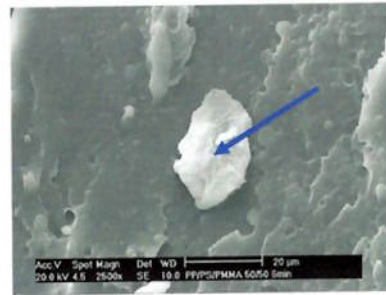


PP/PS/PP-g-PS (70/30) 5min + PMMA 7min

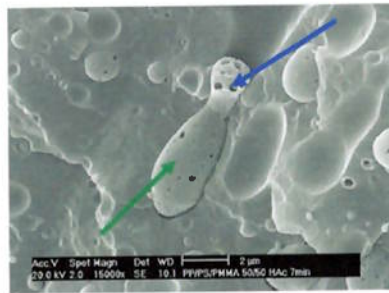
Figura 4.18. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + PP-g-PS (70/30)



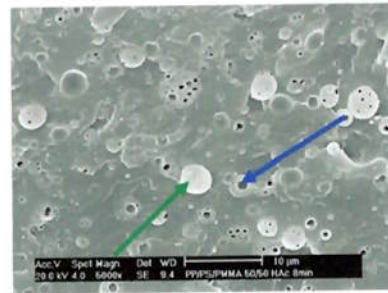
PP/PS 5min



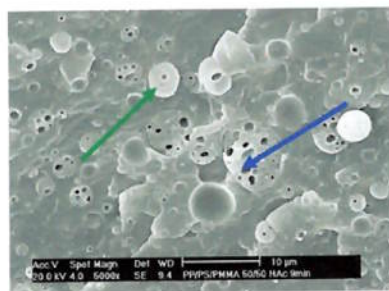
PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 1min



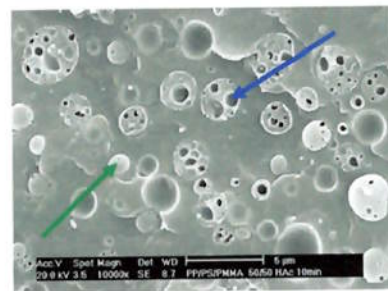
PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 2min



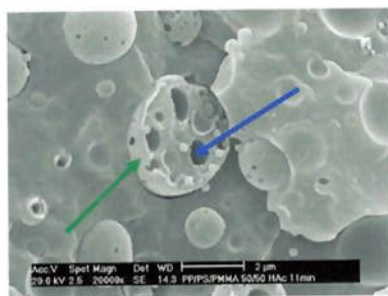
PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 3min



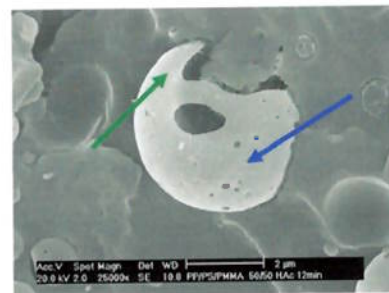
PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 4min



PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 5min



PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 6min

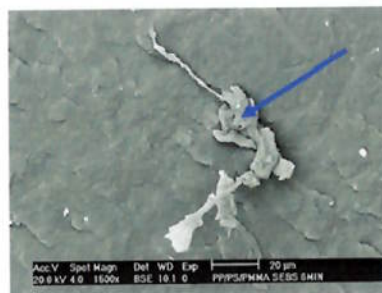


PP/PS 5min + PMMA e PP-g- PMMA (50/50) 7min

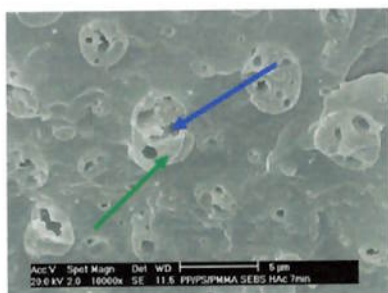
Figura 4.19. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + PP-g-PMMA (50/50)



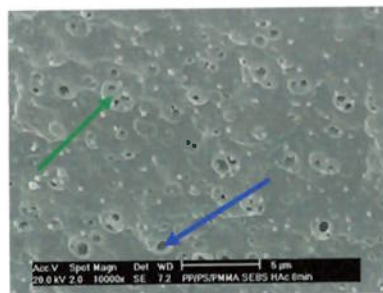
PP/PS/SEBS 5min



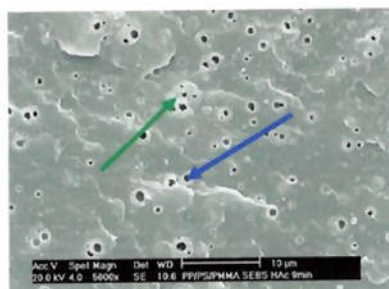
PP/PS/SEBS 5min + PMMA 1min



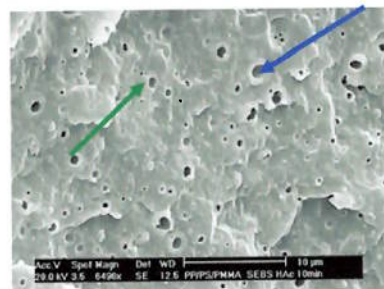
PP/PS/SEBS 5min + PMMA 2min



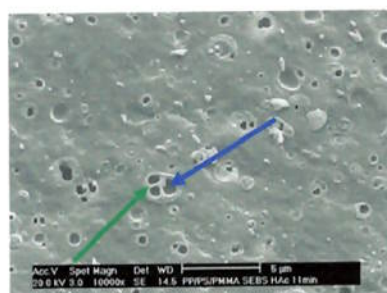
PP/PS/SEBS 5min + PMMA 3min



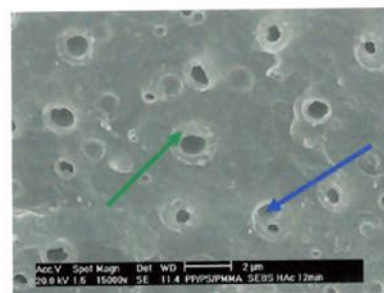
PP/PS/SEBS 5min + PMMA 4min



PP/PS/SEBS 5min + PMMA 5min



PP/PS/SEBS 5min + PMMA 6min



PP/PS/SEBS 5min + PMMA 7min

Figura 4.20. - Evolução da morfologia para a mistura PP/PS/PMMA + SEBS

Até os 5min de processamento, não há a presença de PMMA. A fase PS encontra-se na forma de gotas dentro da matriz PP. Com a adição de PMMA aos 5min, pode ser observado, aos 6min, que o PMMA ou PMMA mais PP-g-PMMA ainda não fundiram completamente para todos os casos. A partir deste instante começa ocorrer a migração de PMMA para dentro do PS. Aos 7min já pode ser visto o PMMA na superfície e, também, dentro do PS. É notado, porém que, no caso da compatibilização com PP-g-PMMA, a quantidade de PMMA que ficou na superfície do PS é mais acentuada de que os demais casos. Deve-se ressaltar que, neste caso, há uma quantidade maior de PMMA e que parte deste PMMA estava no copolímero que contém PP, o qual deveria se manter unido a matriz. As micrografias para a compatibilização com SEBS mostram que o SEBS encontra-se na interface do PS com PP, uma vez que toda a fase PS encontra-se fraturada. Este comportamento com SEBS não é alterado até os 12min. Entre 8 e 10min, as micrografias mostram os mesmos aspectos: há coalescências tanto de gotas de PS na matriz PP e também de PMMA na fase dispersa PS, além do fato de que o PMMA está presente tanto na superfície quanto dentro da fase dispersa PS. No entanto, pode ser observado que entre 10 e 12min a fase PMMA, dentro do PS, aparece algumas vezes como uma fase única e não aparece tanto na superfície, e quando aparece, está em tamanhos muito pequenos. Isto demonstra que o PMMA está caminhando para uma morfologia no qual ele se apresenta todo dentro do PS. A Figura 4.22. mostra um esquema do comportamento geral das misturas poliméricas ternárias, ao longo do tempo de processamento.

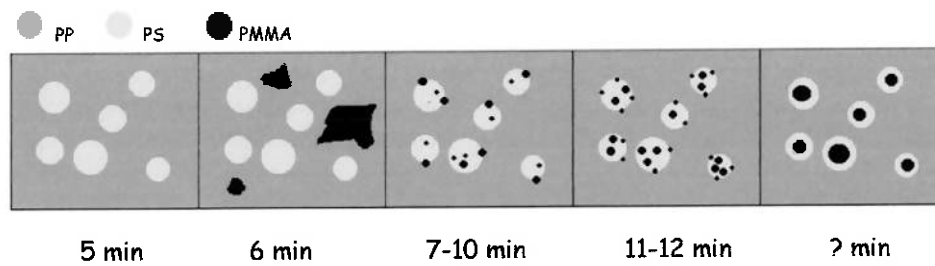


Figura 4.21. - Esquema da evolução da morfologia das misturas poliméricas ternárias

Desta forma, pode ser visto que o tempo ideal de processamento para que o PMMA fique completamente dentro do PS é maior do que 12min. Entretanto, o cisalhamento dentro do misturador sempre proporcionará uma competição de quebra e coalescência entre as gotas, o que pode resultar na presença do PMMA tanto dentro, como fora do PS. Morita (2002) também observou que o PMMA é incorporado dentro do PS logo nos primeiros instantes da mistura. Também nestes primeiros instantes, o PMMA é fraturado em pequenas partículas e tende a aumentar este tamanho ao longo do tempo de processamento.

Com os resultados de tensão interfacial, foram estimados os coeficientes de espalhamento de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988) utilizando a equação (4), as energias livres de mistura de acordo com Guo et al. (1997) utilizando as equações (10), (11) e (12) e de acordo com Reignier; Favis; Heuzey (2003) utilizando as equações (19), (20) e (21). Estes coeficientes de espalhamento, estimativas de energia livre foram utilizados para prever as morfologias das misturas poliméricas ternárias. Estas previsões foram comparadas com as morfologias experimentais. Estas estimativas estão apresentadas a seguir.

4.2.1.2. Previsão da Morfologia das Misturas Poliméricas Ternárias

4.2.1.2.1. Modelo Fenomenológico do Coeficiente de Espalhamento de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988)

Para estimar o coeficiente de espalhamento, foram necessários os valores de tensão interfacial, que estão resumidos na Tabela 4.14..

Tabela 4.14. - Tensões interfaciais para avaliação da previsão de morfologia

Mistura Polimérica	Tensão Interfacial (mN/m)
PP/PS (80/20) não compatibilizada	6,7
PP/PS (80/20) + 10% PP-g-PS (55/45)	3,9
PP/PS (80/20) + 10% PP-g-PS (70/30)	3,5
PP/PS (80/20) + 10% SEBS	2,9
PMMA/PP (70/30) não compatibilizada (Calvão, 2004)	7,1
PMMA/PP (70/30) + 10% PP-g-PMMA (Calvão, 2004)	4,6
PMMA/PS (80/20) não compatibilizada (Yee, 2003)	1,70 ± 0,20

A partir destes valores de tensão interfacial, os coeficientes de espalhamentos de Watkins; Hobbs; Dekkers (1988) foram estimados e estão dispostos na Tabela 4.15. Para uma mistura polimérica ternária

Tabela 4.15. - Valores estimados do coeficiente de espalhamento de Watkins; Hobbs; DeKessers (1988)

Mistura Polimérica	γ_{AC} (mN/m)	γ_{AB} (mN/m)	γ_{BC} (mN/m)	$\lambda_{BC} = \lambda_{BA}$ (mN/m)	$\lambda_{AB} = \lambda_{AC}$ (mN/m)	$\lambda_{CB} = \lambda_{CA}$ (mN/m)	Morfologia Prevista	Morfologia Experimental
PP/PS/PMMA	7,1	6,7	1,7	-1,3	-12,1	-2,1	Encapsulamento parcial ($\lambda_{BC}, \lambda_{CB}, \lambda_{BA}$ são negativos)	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PS (55/45)	7,1	3,9	1,7	1,5	-9,3	-4,9	PS engloba PMMA ($\lambda_{BC} > 0, \lambda_{CB} < 0$)	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PS (70/30)	7,1	3,5	1,7	1,9	-8,9	-5,3	PS engloba PMMA ($\lambda_{BC} > 0, \lambda_{CB} < 0$)	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PMMA (50/50)	4,6	6,7	1,7	-3,8	-9,6	0,4	PMMA engloba PS ($\lambda_{BC} < 0, \lambda_{CB} > 0$)	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ SEBS	7,1	2,9	1,7	2,5	-8,3	-5,9	PS engloba PMMA ($\lambda_{BC} > 0, \lambda_{CB} < 0$)	PS engloba PMMA

A partir destes valores pode ser observado que a morfologia prevista pelo coeficiente de espalhamento de Watkins; Hobbs, Dekkers (1988) corroborou a morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), exceto para o caso da compatibilização com PP-g-PMMA (50/50). E, para o caso na mistura polimérica não compatibilizada o modelo previu parcialmente a morfologia experimental. Contudo, esta previsão apenas considera a composição da mistura polimérica binária, através dos valores de tensão interfacial e não considera as concentrações da mistura polimérica ternária. Alguns trabalhos reportados em literatura sugerem que a formação da morfologia pode estar relacionada à viscosidade dos componentes. Nemirovski; Siegmann; Narkis (1995) mostraram em seu trabalho a morfologia de um sistema ternário e concluíram que um componente B encapsulará um componente C, dentro de uma matriz A, quando a relação η_B/η_C é menor do que 1. No entanto, muitos autores não encontraram alguma influência da razão de viscosidade na estrutura da morfologia (Luzinov; Pagnouille; Jérôme (2000) e Hemmati; Nazokdast; Panahi (2001)). Neste trabalho, a relação de η_{PS}/η_{PMMA} é de 0,19, menor do que 1, o que corrobora as previsões de Nemirovski; Siegmann; Narkis (1995).

Para a previsão utilizando os outros dois modelos, algumas considerações seguindo Reignier; Favis; Heuzey (2003) e Valera; Morita; Demarquette (2005). Todas as estruturas têm o mesmo número de partículas de fase dispersa, $R_{ii} = 1\mu\text{m}$; quando B é encapsulado por C ou C é encapsulado por B, $R_e = \sqrt[3]{2}R_{ii}$; e valores negativos da tensão interfacial dinâmica foram tomados como zero. No entanto, a única consideração que não foi utilizada neste trabalho foi assumir que quando B e C tendem a formar fases distintas, $R_c = R_i$, independentemente da tensão interfacial

entre os polímeros da fase dispersa e da matriz. Contudo, quando as diferenças de tensão interfacial são significantes, foi assumido que as partículas das fases B e C apresentam diâmetros diferentes. Neste caso, a razão entre os diâmetros R_c e R_i foi obtida a partir dos valores encontrados para a blenda binária, da seguinte forma: R_c foi considerado como $1\mu\text{m}$ e R_i foi assumido exibir a mesma relação com R_c como aquelas observadas nas misturas poliméricas binárias de B e C, independentemente, na fase matriz. Além disso, no sentido de manter o volume de B e C constantes, e uma vez que seus volumes são iguais, tal razão foi utilizada para calcular o número de gotas de raio R_{ii} necessário para dar um mesmo volume total de gotas com R_c . Por esta razão, no caso de PP como fase matriz, foi considerado $R_c = R_{ii}$.

4.2.1.2.2. Modelo Fenomenológico da Minimização da Energia Interfacial de Guo et al. (1997)

Da mesma forma, foram previstas as morfologias a partir das equações de Guo et al. (1997). A Tabela 4.16. mostra um quadro com todas as variáveis necessárias para a estimativa da morfologia pelo modelo fenomenológico da minimização de energia interfacial de Guo et al. (1997).

Tabela 4.16. - Previsão da morfologia pela minimização da energia interfacial de Gho et al. (1997)

Mistura Polimérica	n _B	n _C	x	V _c	γ _{AC} (mN/m)	γ _{AB} (mN/m)	γ _{BC} (mN/m)	G _{PS-PMMA}	G _{PMMA/PS}	Morfologia prevista	Morfologia Experimental
PP/PS/PMMA	1	1	1	1	7,1	6,7	1,7	0,067	0,063	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PS (55/45)	1	1	1	1	7,1	3,9	1,7	0,053	0,063	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PS (70/30)	1	1	1	1	7,1	3,5	1,7	0,051	0,063	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PMMA (50/50)	1	1	1	1	4,6	6,7	1,7	0,055	0,044	PMMA engloba PS	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ SEBS	1	1	1	1	7,1	2,9	1,7	0,048	0,063	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA

Pode ser observado através desta tabela que a morfologia prevista corrobora satisfatoriamente a morfologia obtida experimentalmente. No entanto, para o caso da compatibilização com PP-g-PMMA, a previsão foi diferentes daquela obtida experimentalmente. Como no caso do coeficiente de espalhamento, este modelo também não considera a composição da mistura polimérica ternária. Entretanto, pode ser observada uma quantidade maior da fase PMMA na superfície do PS no caso desta compatibilização com PP-g-PMMA. Além disso, os valores obtidos tanto para o coeficiente de espalhamento, como para a mínima energia interfacial são muito pequenos e próximos de zero, podendo adotar um valor negativo ou positivo, de acordo com a precisão da medida da tensão interfacial.

4.2.1.2.3. Modelo Fenomenológico das Tensões Normais de Reignier; Favis; Heuzey (2003)

Utilizando o modelo fenomenológico das tensões normais, primeiramente foi necessário o cálculo das tensões normais. Para o cálculo das tensões normais, foi utilizada a equação (56), (Laun (1986)), para uma taxa de cisalhamento constante:

$$N_1 = 2G' \left(1 + \left(\frac{G'}{G''} \right)^2 \right)^{0,7} \quad (56)$$

Os dados de G' e G'' são obtidos através do ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Desta forma, as curvas de N_1 em função da taxa de cisalhamento foram determinadas:

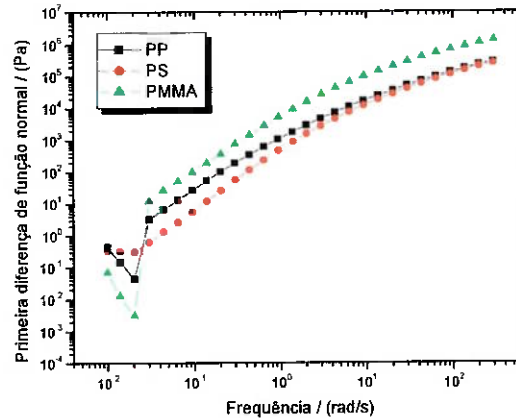


Figura 4.22. - Primeira diferença de tensão normal para PP, PS e PMMA

Bousmina; Aiti-Kadi; Faisant (1999) estudaram a taxa de cisalhamento a partir dos dados de um misturador interno e obtiveram a seguinte equação:

$$\dot{\gamma}_{R_{1/2}} = \frac{2^{2\left(1+\frac{1}{n}\right)} \pi N \beta^{\frac{2}{n}}}{n (1+\beta)^2 (\beta^{\frac{2}{n}} - 1)} \quad (57)$$

onde N é a velocidade do rotor, n é o índice da lei de potência, $\beta = R_{cc}/R_{ic}$ (onde R_{cc} é o raio da câmara de mistura R_{ic} é o raio interno equivalente) e $\dot{\gamma}_{R_{1/2}}$ é a taxa de cisalhamento, como mostrados na Figura 4.23.. $R_{1/2} = (R_{ic} + R_{cc})/2$.

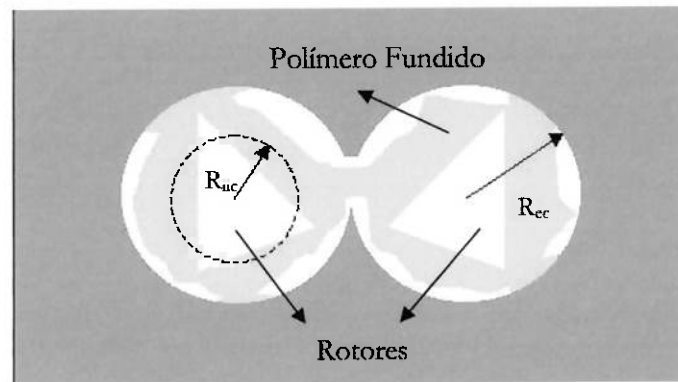


Figura 4.23. - Esquema da câmara de mistura com os respectivos raios geométricos

O coeficiente da lei de potência é avaliado a partir dos polímeros e ambos raios R_{ee} e R_{ii} são conhecidos. O parâmetro geométrico $R_{ee} = 19,7\text{mm}$. Valera; Demarquette; Toffoli (2004) estudaram o efeito do fator de preenchimento na determinação da taxa de cisalhamento do misturador interno do reômetro de torque, Haaque. Eles encontraram um valor para $R_{ii} = 18\text{mm}$ e, através de reometria capilar eles obtiveram um valor de $n = 0,30$ para o PP. Uma vez que o PP é a matriz das misturas poliméricas ternárias estudadas neste trabalho, foram conduzidos os cálculos baseados em seus parâmetros. Assim, utilizando a equação (57), é determinada uma taxa de cisalhamento de $34,42 \text{ s}^{-1}$. Com esta taxa de cisalhamento e fazendo a curva de N_1 vs $\dot{\gamma}$:

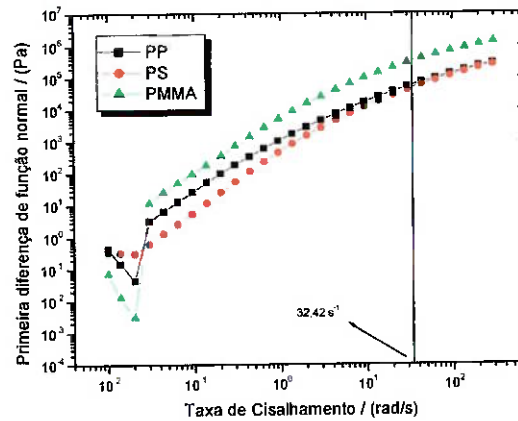


Figura 4.24. - Obtenção dos valores de N_1 em função da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$

foram obtidos os seguintes valores de N_1 :

Tabela 4.17. - Tensões Normais dos polímeros utilizados neste trabalho numa taxa de cisalhamento de 34,42 s⁻¹

Polímero	N_1 (Pa)
PP	56800
PS	47600
PMMA	326100

Com estes valores foram previstas as morfologias através de Reignier; Favis; Heuzey (2003), sob taxa de cisalhamento constante e estão na Tabela 4.18..

Tabela 4.18. - Variáveis utilizadas no cálculo para a previsão da morfologia através do modelo fenomenológico das tensões normais de Reignier, Favis, Henzry (2003), sob taxa de cisalhamento constante

Mistura Polimérica	R _i (μm)	R _c (μm)	N _{i,PP} (Pa)	N _{i,PS} (Pa)	N _{i,PMMA} (Pa)	γ _{AC} (mN/m)	γ _{AB} (mN/m)	γ _{BC} (mN/m)	G _{PS+PMMA}	G _{PS/PMMA}	G _{PMMA/PS}	Morfologia prevista	Morfologia Experimental
PP/PS/PMMA	1	1,41	56800	47600	326100	7,1	6,7	1,7	7,18x10 ⁻¹³	7,00x10 ⁻¹³	7,08x10 ⁻¹³	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PS (55/45)	1	1,41	56800	47600	326100	7,1	3,9	1,7	6,83x10 ⁻¹³	6,44x10 ⁻¹³	7,08x10 ⁻¹³	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PS (70/30)	1	1,41	56800	47600	326100	7,1	3,5	1,7	6,78x10 ⁻¹³	6,38x10 ⁻¹³	1,21x10 ⁻¹²	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ PP-g-PMMA (50/50)	1	1,41	56800	47600	326100	4,6	6,7	1,7	6,87x10 ⁻¹³	7,19x10 ⁻¹³	1,15x10 ⁻¹²	PMMA e PS separados	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/ SEBS	1	1,41	56800	47600	326100	7,1	2,9	1,7	6,70x10 ⁻¹³	6,23x10 ⁻¹³	1,21x10 ⁻¹²	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA

Pode ser observado que a morfologia prevista corroborou as morfologias obtidas experimentalmente, exceto para a compatibilização com PP-g-PMMA, na qual a previsão fases separadas de PS e PMMA. Para este caso, os valores de tensão interfacial entre PP/PS e PP/PMMA estão muito próximos, o que fornece um valor de $G_{PS+PMMA}$ maior do que $G_{PS/PMMA}$ e $G_{PMMA/PS}$. Contudo, não é um valor muito diferente daquele obtido para $G_{PS/PMMA}$, se for considerado a precisão de cálculos. De forma resumida, a Tabela 4.19. mostra as morfologias previstas e teóricas.

Tabela 4.19. - Resumo de todas as previsões dos modelos e morfologia experimental

Mistura Polimérica	Coefficiente de Espalhamento	Minimização da Energia Livre	Tensões Normais	Experimental
PP/PS/PMMA	Encapsulamento parcial ($\lambda_{BC}, \lambda_{CB}, \lambda_{BA}$ são negativos)	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45)	PS engloba PMMA ($\lambda_{BC} > 0, \lambda_{CB} < 0$)	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30)	PS engloba PMMA ($\lambda_{BC} > 0, \lambda_{CB} < 0$)	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50)	PMMA engloba PS ($\lambda_{BC} < 0, \lambda_{CB} > 0$)	PMMA engloba PS	PMMA e PS separados	PS engloba PMMA
PP/PS/PMMA/SEBS	PS engloba PMMA ($\lambda_{BC} > 0, \lambda_{CB} < 0$)	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA	PS engloba PMMA

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a morfologia de misturas poliméricas PP/PS/PMMA (80/15/5) compatibilizadas ou não com PP-g-PS (55/45), PP-g-PS (70/30), PP-g-PMMA (50/50) e SEBS foi estudada teoricamente e experimentalmente. A fim de prever a morfologia teoricamente é necessário o conhecimento da tensão interfacial entre os polímeros formadores da blenda. Para isto, a morfologia e comportamento reológico da mistura polimérica binária PP/PS compatibilizada ou não com PP-g-PS (55/45), PP-g-PS (70/30), PP-g-PMMA (50/50) e SEBS foi estudado. O comportamento morfológico e reológico das misturas poliméricas binárias PP/PMMA e PS/PMMA foi extraído da literatura. Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), ajuste a modelos de emulsão e obtenção de espectro de relaxação foram conduzidos para as misturas poliméricas binárias PP/PS. A partir destes dados foram calculadas as tensões interfaciais entre os polímeros formadores da mistura polimérica binária PP/PS. Com estes valores de tensão interfacial foram previstas as morfologias das misturas poliméricas ternárias de acordo com modelos fenomenológicos e comparadas com a morfologia obtida experimentalmente para PP/PS/PMMA (80/15/5).

As principais conclusões podem, assim, ser resumidas:

- ✓ os copolímeros PP-g-PS, PP-g-PMMA e SEBS reduziram o tamanho da gota da fase dispersa PS na mistura polimérica binária PP/PS;

- ✓ existe uma concentração crítica para os copolímeros *graftizados* acima da qual, a morfologia é diferente e não se apresenta na forma de simples gotas, podendo haver micelas do copolímero de maneira que a interface da fase dispersa com o copolímero apresenta-se saturada;
- ✓ a concentração de trabalho para estes copolímeros, *graftizados*, não deve ultrapassar uma ordem de 15%;
- ✓ o número de pontos por década na escala logarítmica não influi significativamente nos valores do módulo de armazenamento (G') e de perda (G''), porém há um erro não desprezível na determinação dos valores de viscosidade de cisalhamento zero avaliados, o que denota uma grande dependência destes valores com a morfologia do material;
- ✓ foram visualizados três tempos de relaxação para a mistura polimérica binária não compatibilizada e quatro tempos de relaxação para a mistura polimérica binária compatibilizada com SEBS;
- ✓ o quarto tempo de relaxação apenas foi observado com a utilização de grandes intervalos de frequência;
- ✓ a coalescência das gotas impediu o cálculo da tensão interfacial através dos modelos de emulsão;
- ✓ a tensão interfacial, avaliada de acordo com o espectro de relaxação, diminui com o aumento da concentração de compatibilizante;
- ✓ a morfologia experimental observada para a mistura polimérica ternária foi de um encapsulamento de PMMA pelo PS dentro de uma matriz PP com o PMMA também presente na superfície do PS;

- ✓ os modelos fenomenológicos corroboraram a morfologia experimental, exceto para a compatibilização com PP-g-PMMA. Muito se deve ao fato de que estes modelos não consideram a composição da mistura polimérica ternária, além da precisão de cálculos dos parâmetros envolvidos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Muito trabalho ainda pode ser desenvolvido no campo das misturas poliméricas ternárias. Seguem algumas sugestões:

1. Avaliar a influência da concentração dos copolímeros na previsão da morfologia.
2. Avaliar a morfologia através do processo de extrusão.
3. Estudar as propriedades mecânicas.

7. ANEXOS

Anexo A: Procedimentos de Cálculo do Espectro de Relaxação

O espectro de relaxação é obtido a partir dos módulos dinâmicos, G' , G'' , e frequência (ω). Estes dados são avaliados através do ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), que, como exemplo, temos um destes ensaios para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada (Figura A.1.).

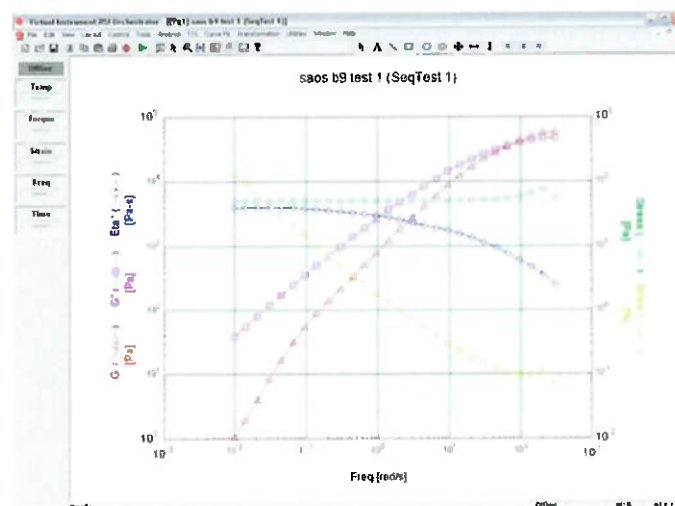


Figura A. 1. - Ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada

Os tempos de relaxação por década são fixos em intervalos de frequência igualmente espaçados (e que dependem do intervalo frequência determinado para a realização do ensaio) e um algoritmo de regularização é usado para calcular o espectro $H(\lambda)$:

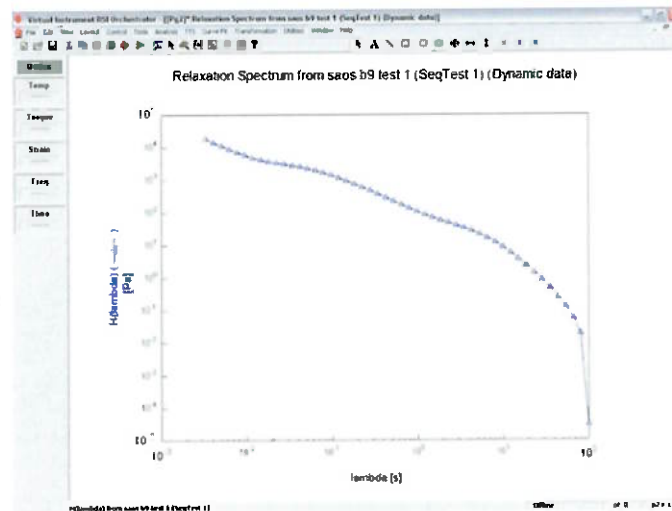


Figura A. 2. - Espectro de Relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada, a partir dos módulos dinâmicos G' , G''

Para a visualização dos tempos de relaxação em misturas poliméricas é feito o uso do espectro de relaxação ponderado, $H(\lambda) \cdot (\lambda)$:

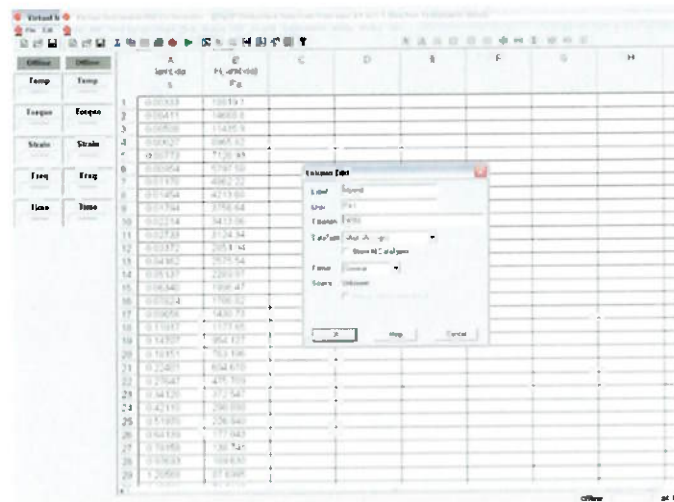


Figura A. 3. - Procedimento para a obtenção do espectro ponderado

o qual possui um aspecto final:

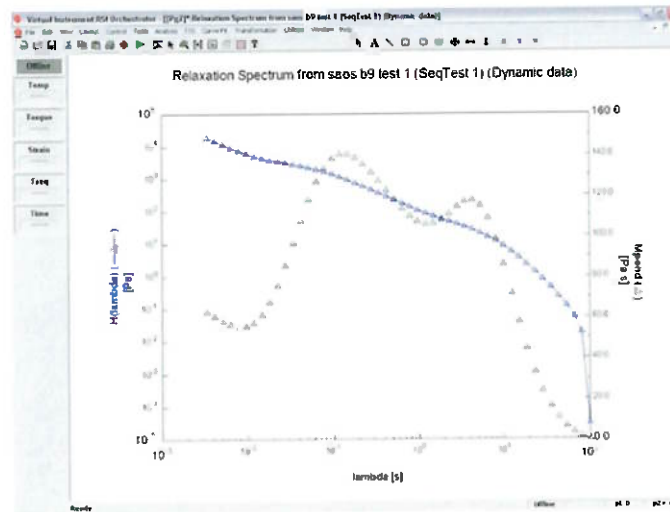


Figura A. 4.- Espectro de Relaxação Ponderado para a visualização dos tempos de relaxação para a mistura polimérica PP/PS (80/20) não compatibilizada

Este algoritmo foi desenvolvido por David Mead e seu grupo de pesquisa na Universidade de Michigan, e licenciado para a Rheometric Scientific para sua incorporação no seu programa de cálculo Orchestrator.

No entanto, existem algumas opções no programa as quais devem ser avaliadas.

Número de tempos de relaxação/retardação. Este tópico serve para especificar o número de pontos por década na escala logarítmica que serão calculados nos dados de relaxação/retardação.

Método de Cálculo do Espectro. O programa possui uma regressão não linear para calcular os tempos de relaxação/retardação em um espectro. Algumas configurações são importantes para a condução destes cálculos:

- (a) *Ajuste de tempo durante a construção da curva.* Selecionado está opção construída a melhor curva de dados. Não selecionado está opção, resulta em tempos fixos.

- (b) *Converter a solução a valores positivos.* Seleccionando está opção, os valores serão convertidos em valores positivos.
- (c) *Adicionar tempos infinitos de relaxação/retardação.* Seleccionado esta opção serão adicionados tempos que não estão no intervalo de frequência utilizado, ou seja, ele considera os primeiros pontos, os quais não devem ser contabilizados porque ainda representam ajuste do equipamento ao ensaio em curso.
- (d) *Atualização dos cálculos em tempo real.* A medida em que os pontos são obtidos no ensaio, ele faz a atualização dos cálculos. Desta forma, o ensaio pode ser interrompido a qualquer instante e a curva obtida já estará atualizada.

Neste trabalho, foram utilizados 6 pontos por década. As opções (a) e (c) foram desabilitadas e as opções (b) e (d) foram utilizadas. Para comparação, há como exemplo o PS. Quando todas as opções estavam selecionadas, houve picos “a mais”. Quando desabilitadas as funções (a) e (c) a curva apresentou apenas um pico de relaxação. A Figura A.5. mostra esta comparação.

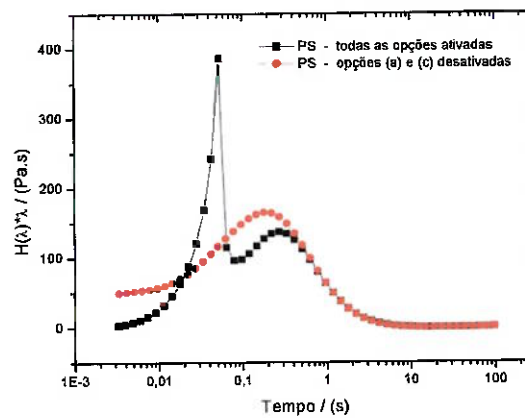


Figura A. 5.- Comparação das funções presentes no programa do reômetro

Entretanto, o programa apresenta algumas observações quanto a forma de cálculo. O cálculo de um espectro de relaxação ou retardação é um exemplo de um tipo de problema conhecido como mal definido matematicamente (*ill-posed*), e a solução calculada (o espectro) depende fortemente do exato valor destes dados (Honerkamp (1989)). Uma pequena variação nos dados de entrada pode resultar em uma grande variação no espectro, mesmo se a variação está dentro de uma tolerância dos dados. Se o número de termos nesta série é grande, a operação de construção da curva é pobremente condicionada e a solução estará mal definido matematicamente.

Anexo B: Influência do número de pontos por década

Ao estabelecer o número de pontos por década, significa estipular alguns valores de frequência nos quais o reômetro estará fazendo as medidas. Em cada frequência, o tempo necessário para a determinação deste ponto é um valor único e diferente para todas frequências.

Desta forma, quanto maior o número de pontos, maior foi o tempo que a amostra estava submetida a esta tensão. Isto pode conduzir a uma degradação da amostra entre as placas do reômetro não oferecendo mais uma resistência à tensão aplicada e gerar como resultado uma viscosidade que não é a real.

Assim, foram utilizadas para esta varredura os polímeros puros PP e PS e as misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% PP-g-PS (55/45). As Figuras B.1. a B.3. exemplificam esta comparação. Para os outros materiais e misturas poliméricas, o comportamento foi similar.

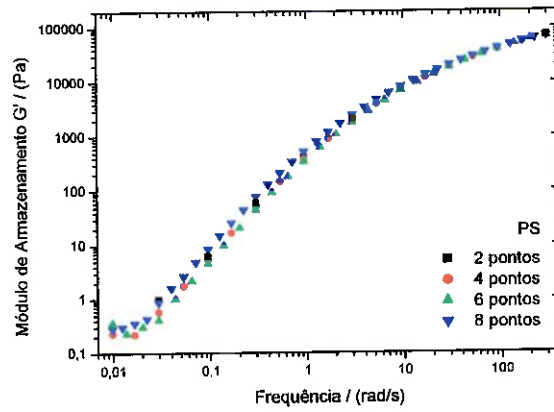


Figura B. 1. - Módulo de Armazenamento G' para o PS

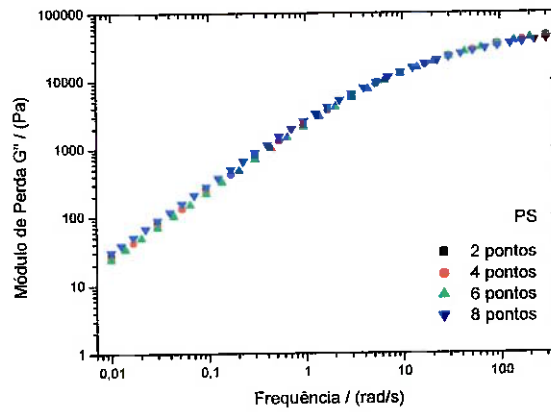


Figura B. 2. - Módulo de Perda G'' para o PS

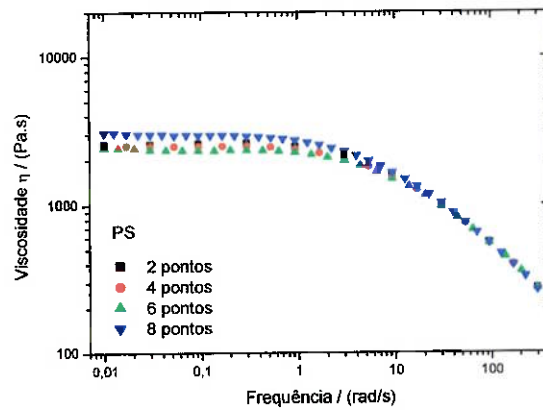


Figura B. 3. - Viscosidade η para o PS

Como as medidas reológicas foram obtidas em escala logarítmica, a comparação das curvas não forneceu informação sobre a influência do número de pontos nas medidas reológicas. Portanto, foi avaliada a influência do número de pontos nos valores da viscosidade de cisalhamento zero, η_0 . A Tabela B.1. mostra uma comparação dos valores de viscosidade de cisalhamento zero obtidos para 2, 4, 6 e 8 pontos, numa varredura de três ensaios.

Tabela B. 1.- Viscosidades de cisalhamento zero em função do número de pontos por década

		PP (Pa.s)	PS (Pa.s)	PP/PS 80/20 (Pa.s)	PP/PS 80/20+ 5% PP-g- PS 55/45 (Pa.s)
2 pontos	1º ensaio	14800	2600	2400	5500
	2º ensaio	14100	2100	3000	5000
	3º ensaio	10400	2200	2900	3700
	Média	13100	2300	2767	4733
	DesPad	2364	265	321	929
	DesPad/Média	18%	12%	12%	20%
4 pontos	1º ensaio	10500	2500	3300	2800
	2º ensaio	14100	2100	3000	3100
	3º ensaio	9900	3000	4000	2400
	Média	11500	2533	3433	2767
	DesPad	2272	451	513	351
	DesPad/Média	20%	18%	15%	13%
6 pontos	1º ensaio	6200	2400	1800	1700
	2º ensaio	8300	2400	2400	1700
	3º ensaio	6600	2500	1900	1600
	Média	7033	2433	2033	1667
	DesPad	1115	58	321	58
	DesPad/Média	16%	2%	16%	3%
8 pontos	1º ensaio	13600	3100	2500	4500
	2º ensaio	13800	2500	2800	3600
	3º ensaio	11000	3200	3100	3500
	Média	12800	2933	2800	3867
	DesPad	1562	379	300	551
	DesPad/Média	12%	13%	11%	14%

Pode ser observado que os valores obtidos para as viscosidades de cisalhamento zero variam muito de ensaio para ensaio para um mesmo material. Alguns fatores podem estar influenciando nestes dados como variação da temperatura ambiente, energia elétrica, perturbações no equipamento. Desta forma, foram utilizados nos cálculos os valores médios de viscosidade. Uma vez que com 6 pontos por década caracterizou um menor desvio padrão, os ensaios foram conduzidos com este número de pontos por década.

Anexo C: Espectros de Relaxação

A seguir são alguns dos espectros de relaxação para as misturas poliméricas binárias, num intervalo de frequência de 300-0,01 rad/s.

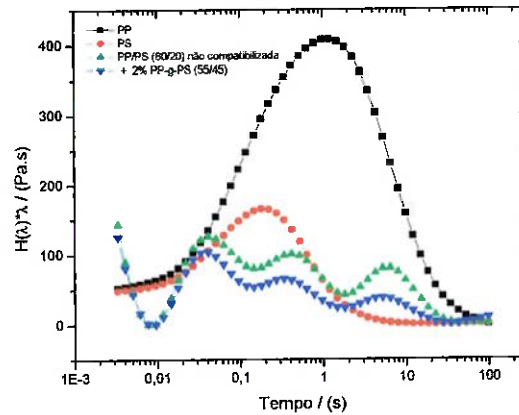


Figura C. 1.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 2% PP-g-PS (55/45)

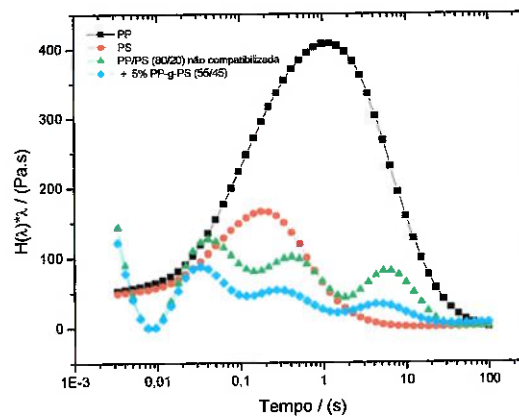


Figura C. 2.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% PP-g-PS (55/45)

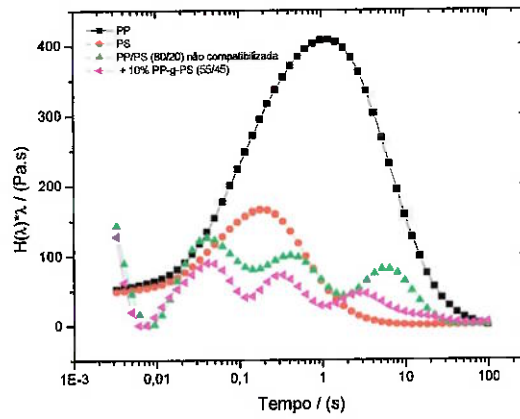


Figura C. 3.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 10% PP-g-PS (55/45)

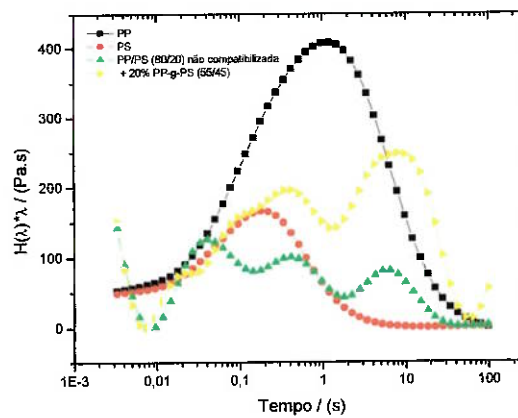


Figura C. 4.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 20% PP-g-PS (55/45)

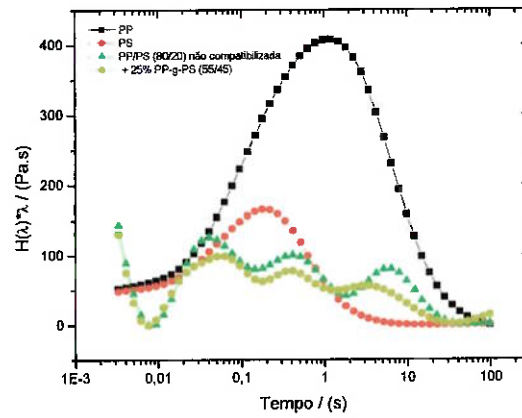


Figura C. 5.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (55/45)

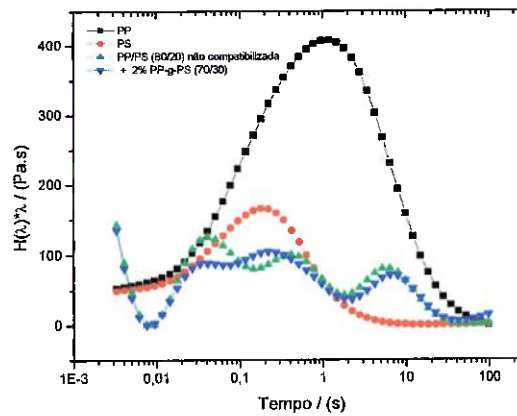


Figura C. 6.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 2% PP-g-PS (70/30)

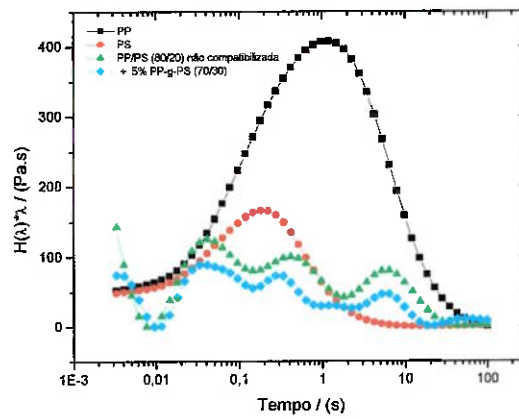


Figura C. 7.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% PP-g-PS (70/30)

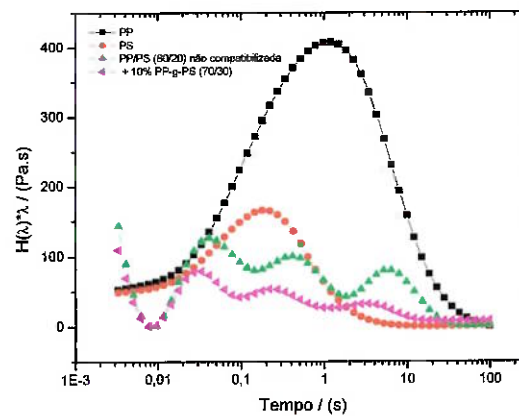


Figura C. 8.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 10% PP-g-PS (70/30)

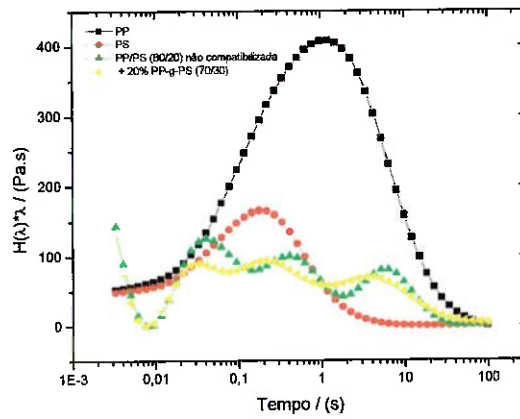


Figura C. 9.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 20% PP-g-PS (70/30)

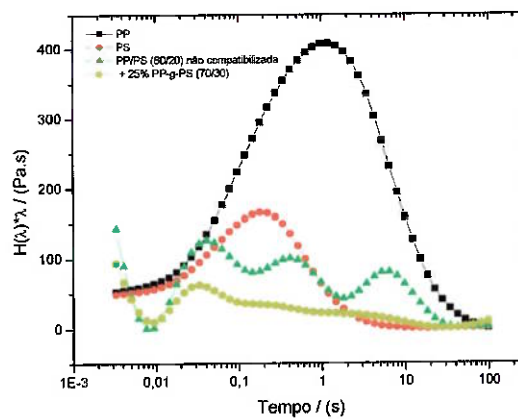


Figura C. 10.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 25% PP-g-PS (70/30)

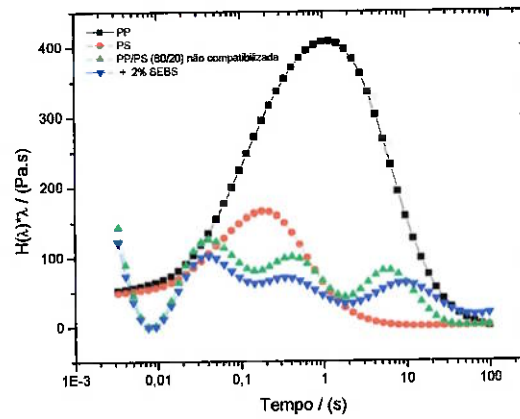


Figura C. 11.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 2% SEBS

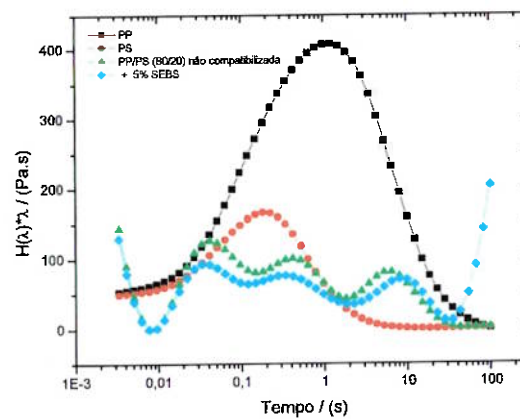


Figura C. 12.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 5% SEBS

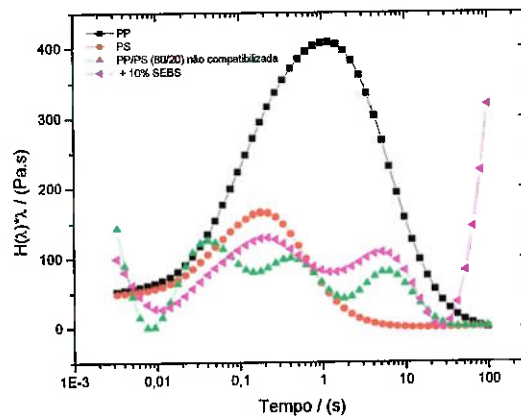


Figura C. 13.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 10% SEBS

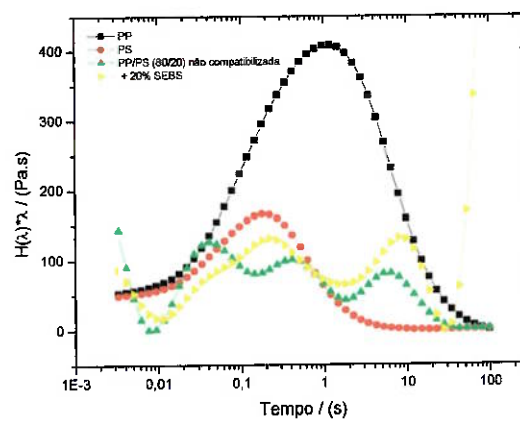


Figura C. 14.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 20% SEBS

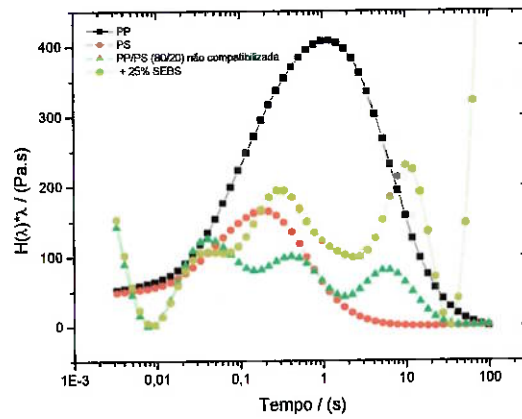


Figura C. 15.- Espectro de Relaxação para as fases PP, PS e misturas poliméricas PP/PS (80/20) e PP/PS (80/20) + 25% SEBS

Tabela D. 2. - Dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com PP-g-PS (55/45)

Ensaio	% de cop.	R_v (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{teo} (mN/m)	k	ϕ	λ_F exp. (s)	λ_F est. (s)
1								5,3	
2	2	2,09	7000	2200	5	0,313	0,2	5,3	5,4
3								4,3	
1								4,3	
2	5	1,82	7000	2600	4	0,377	0,2	5,3	6,0
3								4,3	
1								2,8	
2	10	0,93	7000	3000	3	0,436	0,2	2,8	4,3
3								4,3	
1								12,2	
2	20	0,69	7000	5300	2	0,755	0,2	8,0	5,5
3								12,2	
1								3,5	
2	25	9	7000	5400	1	0,775	0,2	2,3	10
3								2,3	

⁹ não foi determinado

¹⁰ R_v não foi determinado

Tabela D. 4. - Dados obtidos e avaliados através do espectro de relaxação para a mistura PP/PS (80/20) compatibilizada com SEBS

Ensaio	% de cop.	R_v (μm)	η_m (Pa.s)	η_d (Pa.s)	γ_{teo} (mN/m)	k	ϕ	λ_F exp. (s)	λ_F est. (s)
1								9,9	
2	2	1,99	7000	2400	5	0,347	0,2	8,0	5,2
3								8,0	
1								6,5	
2	5	1,18	7000	2500	4	0,355	0,2	8,0	3,9
3								6,5	
1								5,3	
2	10	1,24	7000	3600	3	0,509	0,2	5,3	5,9
3								8,0	
1								8,0	
2	20	0,88	7000	6800	2	0,971	0,2	8,0	7,7
3								8,0	
1								9,9	
2	25	0,72	7000	11100	1	1,592	0,2	6,5	15,8
3								6,5	

Pode ser observado que os valores de tempo de relaxação obtidos experimentalmente apresentaram um caráter ocasional. Uma explicação pode ser dada a partir do fato de que o espectro de relaxação é em função

da frequência, disposta numa escala logarítmica. Assim, a Figura D.1. mostra os valores de frequência obtidos num ensaio de COPA:

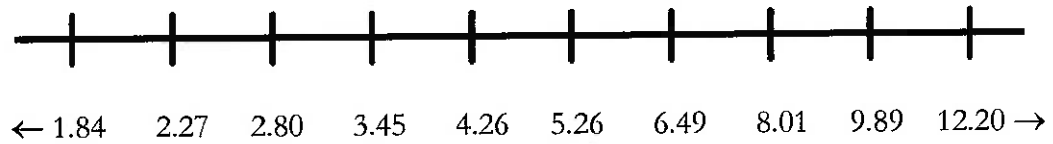


Figura D. 1. - Escala de frequência para um ensaio de COPA

Portanto, a partir destes aspectos abordados, a reprodutibilidade dos ensaios é satisfatória, dentro do intervalo de tolerância, representando bem o comportamento de relaxação da fase dispersa.

Anexo E: Morfologias obtidas para as misturas poliméricas ternárias

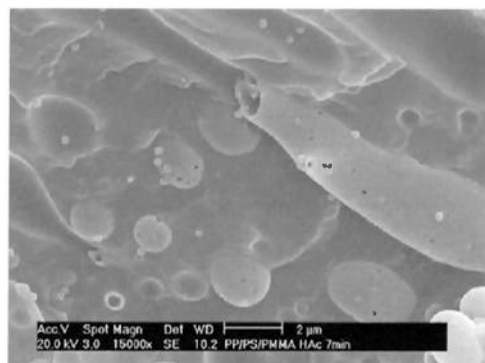


Figura E. 1.- PP/PS/PMMA, 7min, ataque com ácido acético



Figura E. 2.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 7min, ataque com ácido acético

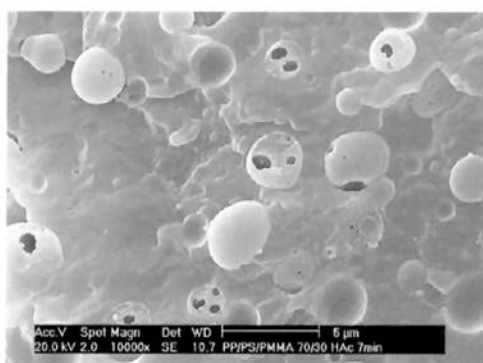


Figura E. 3.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 7min, ataque com ácido acético

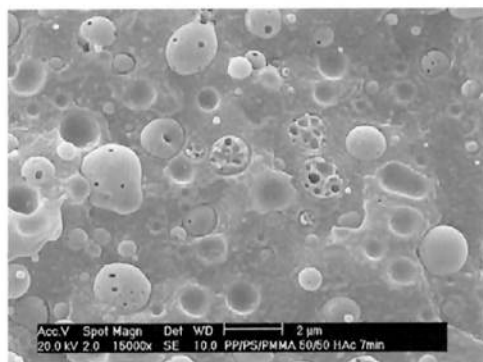


Figura E. 4.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 7min, ataque com ácido acético

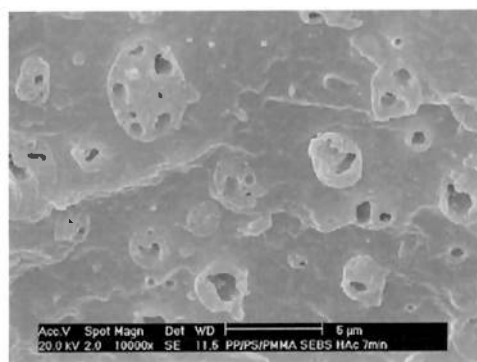


Figura E. 5.- PP/PS/PMMA/SEBS, 7min, ataque com ácido acético

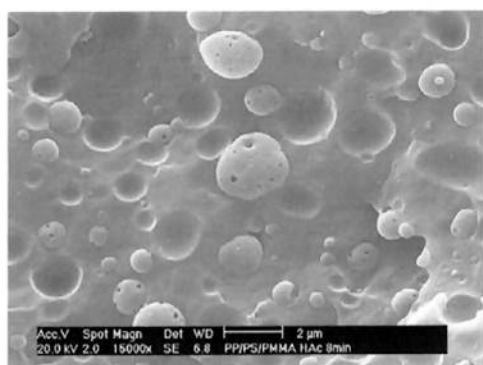


Figura E. 6.- PP/PS/PMMA, 8min, ataque com ácido acético

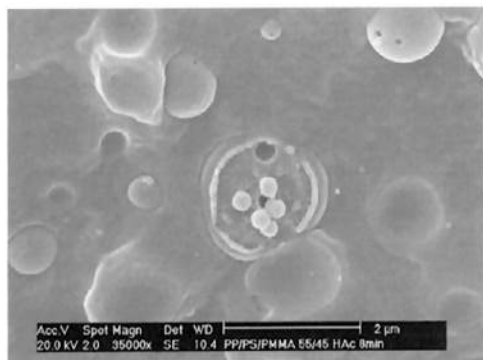


Figura E. 7.-PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 8min, ataque com ácido acético

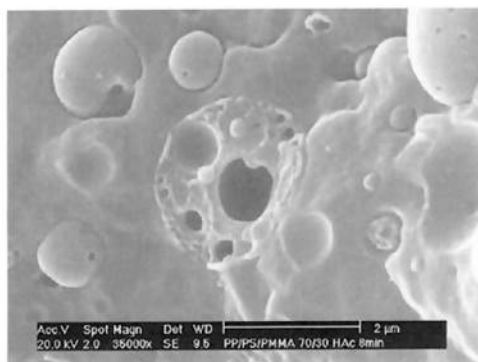


Figura E. 8.-PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 8min, ataque com ácido acético

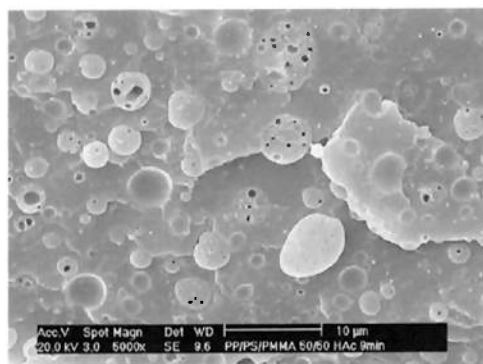


Figura E. 9.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 8min, ataque com ácido acético

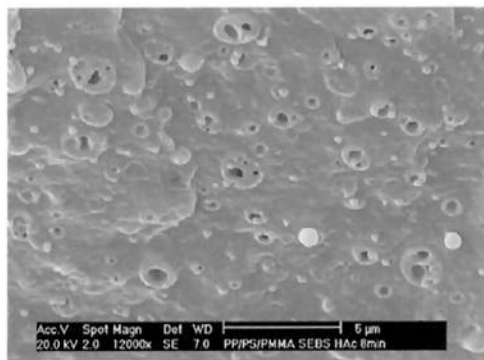


Figura E. 10.- PP/PS/PMMA/SEBS, 8min, ataque com ácido acético

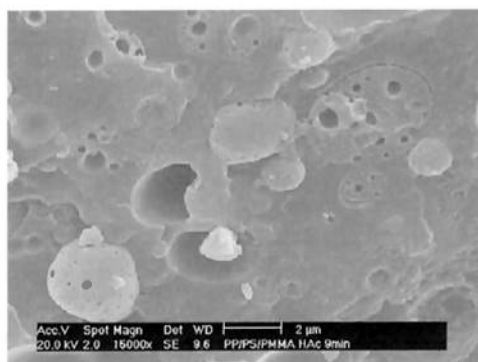


Figura E. 11.- PP/PS/PMMA, 9min, ataque com ácido acético

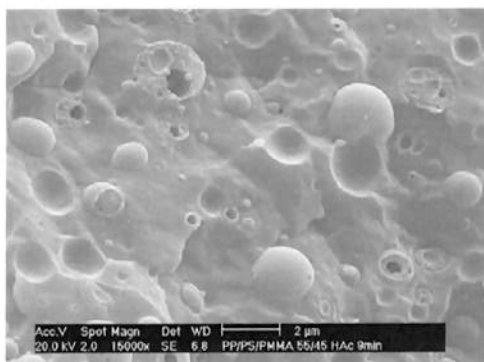


Figura E. 12.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 9min, ataque com ácido acético

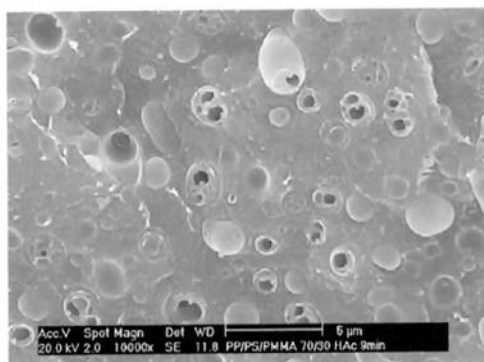


Figura E. 13.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 9min, ataque com ácido acético

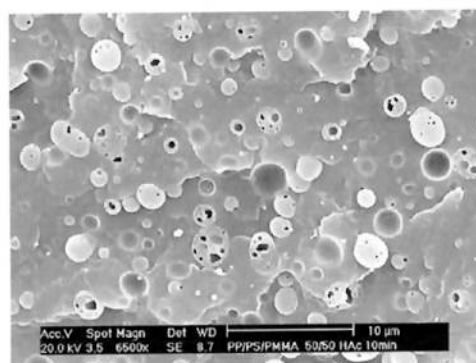


Figura E. 14.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 9min, ataque com ácido acético

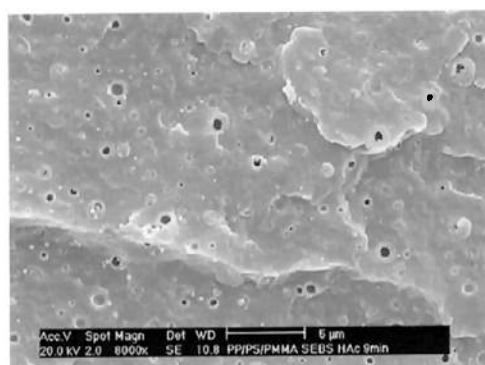


Figura E. 15.- PP/PS/PMMA/SEBS, 9min, ataque com ácido acético

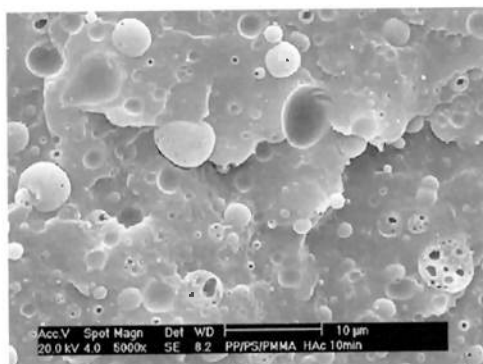


Figura E. 16.- PP/PS/PMMA, 10min, ataque com ácido acético

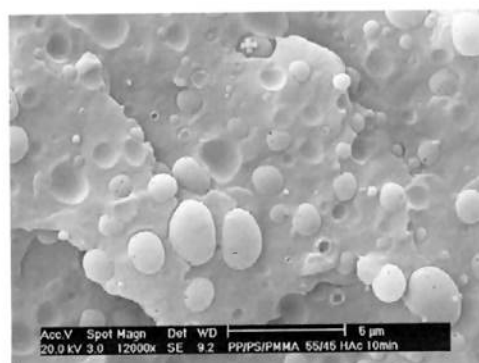


Figura E. 17.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 10min, ataque com ácido acético

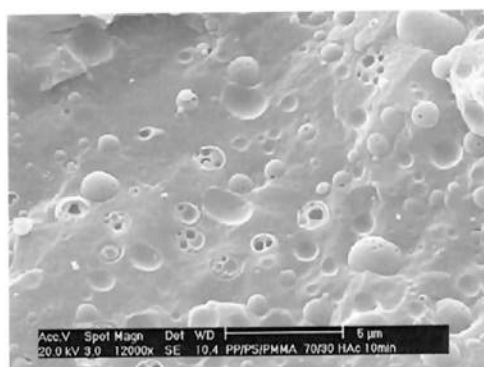


Figura E. 18.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 10min, ataque com ácido acético

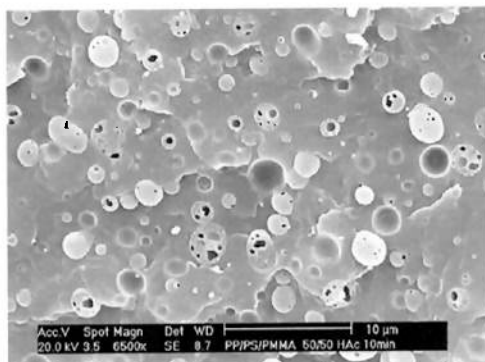


Figura E. 19.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 10min, ataque com ácido acético

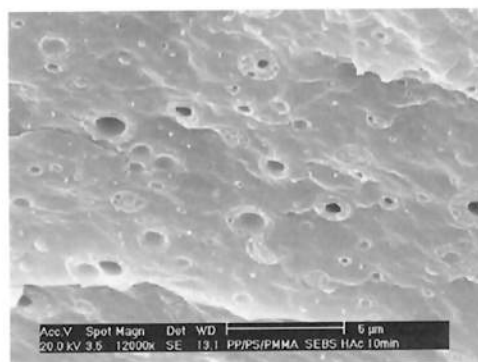


Figura E. 20.- PP/PS/PMMA/SEBS, 10min, ataque com ácido acético



Figura E. 21.- PP/PS/PMMA, 11min, ataque com ácido acético

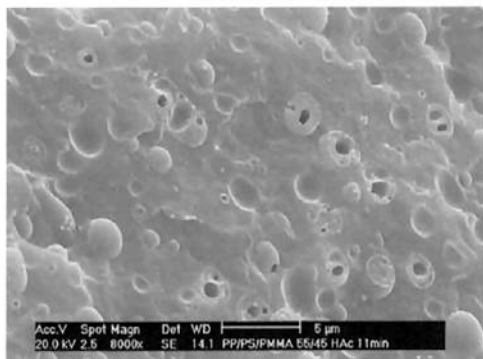


Figura E. 22.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 11 min, ataque com ácido acético

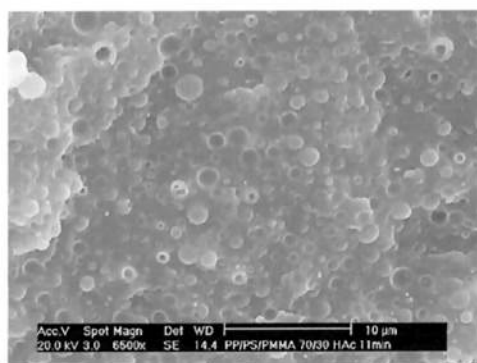


Figura E. 23.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 11 min, ataque com ácido acético

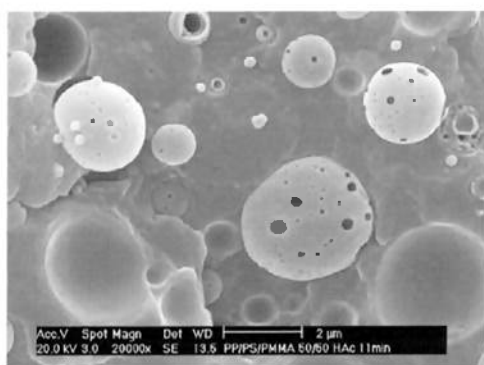


Figura E. 24.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 11 min, ataque com ácido acético

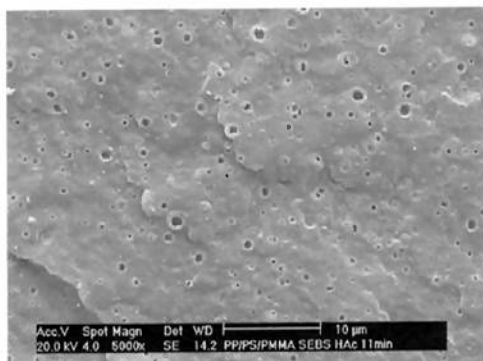


Figura E. 25.- PP/PS/PMMA/SEBS, 11min, ataque com ácido acético

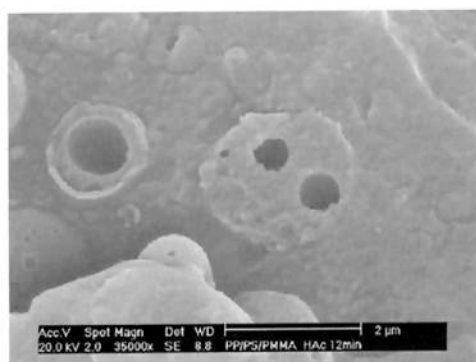


Figura E. 26.- PP/PS/PMMA, 12min, ataque com ácido acético

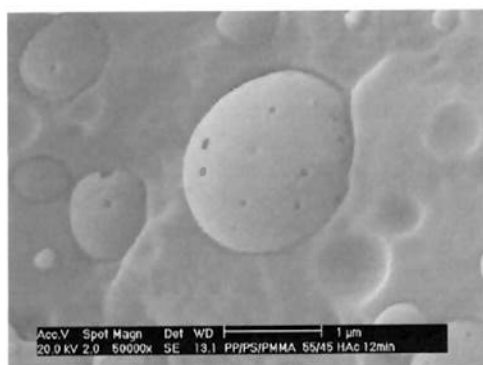


Figura E. 27.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (55/45), 12min, ataque com ácido acético

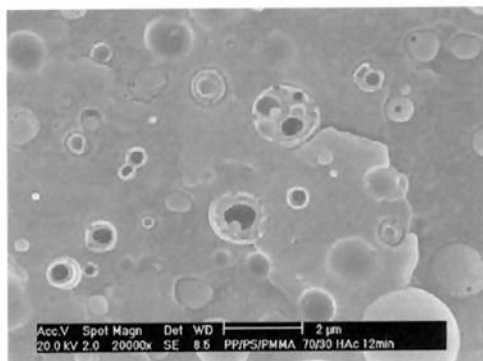


Figura E. 28.- PP/PS/PMMA/PP-g-PS (70/30), 12min, ataque com ácido acético

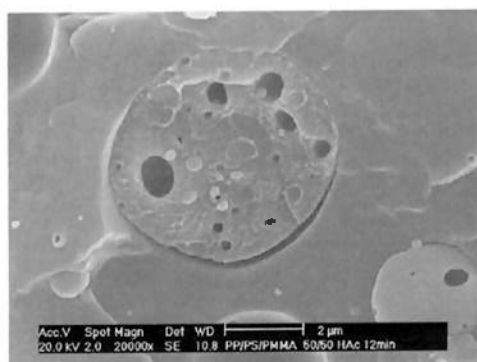


Figura E. 29.- PP/PS/PMMA/PP-g-PMMA (50/50), 12min, ataque com ácido acético

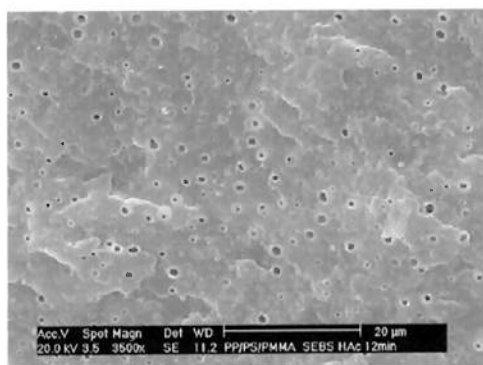


Figura E. 30.- PP/PS/PMMA/SEBS, 12min, ataque com ácido acético

8. REFERÊNCIAS

ANASTASIADIS, S.H. **Interfacial Tension of Immiscible Polymer Blends**. Princeton, 1988, PhD Thesis, Princeton University, USA.

ARASHIRO, E. Y.; DEMARQUETTE, N. R. Influence of temperature, molecular weight, and polydispersity of polystyrene on interfacial tension between low-density polyethylene and polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.74, n.10, p.2423-2431, 1999.

ASTHANA, H.; JAYARAMAN, K. Rheology of reactively compatibilized polymer blends with varying extent of interfacial reaction, **Macromolecules**, v.32, p.3412-19, 1999.

BOUSMINA, M. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. **Rheologica Acta**, v.38, p.73-83, 1999.

BOUSMINA, M.; BATAILLE, P.; SAPIEHA, S.; SCHREIBER, H. P. Comparing the effect of corona treatment and block copolymer addition on rheological properties of polystyrene/polyethylene blends. **Journal of Rheology**, v.39, n.3, p.499-517, 1995.

BOUSMINA, M; AITI-KADI, A; FAISANT, J.B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. **Journal of Rheology**, v.43, n.2, p.415-33, 1999.

CALVÃO, P. S. **Estudo da Influência da Composição na Morfologia e Propriedades Reológicas das Blendas PMMA/PS e PMMA/PP com e sem a adição do copolímero (PP-g-PMMA)**. 94p, Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da USP, 2004.

CALVÃO, P. S.; YEE, M.; DEMARQUETTE, N. R. Effect of Composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PS/PMMA blends. **Polymer**, v.46, n.8, p.2610-2620, 2005.

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

CARREAU, P. J.; LACROIX, C.; ARESSY, M. Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: A comparative study of the Palierne and Lee and Park models. **Rheologica Acta**, v.36, p.416-28, 1997.

CARREAU, P. J.; LACROIX, C.; GRMELA, M. Relationships between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and ethylene copolymers under shear flow. **Journal of Rheology**, v.42, p.41-62, 1998.

CARRIERE, C. J.; COHEN, A. Analysis of a retraction mechanism for imbedded polymeric fibers. **Rheologica Acta**, v.28, n.3, p.223-232, 1989.

CASSAGNAU, P.; ESPINASSE, I.; MICHEL, A. Viscoelastic and elastic behavior of polypropylene and ethylene copolymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.58, p.1393-99, 1995.

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

DEMARQUETTE, N. R. Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers. **International Materials Reviews**, v.48, n.4, p.247-269, 2003.

DEMARQUETTE, N. R. **Interfacial Tension in Polymer Blends: Measurements and Analysis**, Montreal, 1994. Ph.D. Thesis, Chemical Engineering Department, McGill University, Canada.

DEMARQUETTE, N. R.: Tensão Interfacial entre Polímeros, 1999, 229p, Tese (Livre Docência), EPUSP

DEMARQUETTE, N. R.; KAMAL, M. R. Comparação entre o método da gota pendente e o método da gota para a medida da tensão interfacial entre polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.3, p.63-69, 1997.

DEMARQUETTE, N. R.; KAMAL, M. R. Interfacial Tension in Polymer Melts I: An Improved Pendant Drop Apparatus. **Journal of Polymer Engineering and Science**, v.34, n.24, p.1823-33, 1994.

DEMARQUETTE, N. R.; SOUZA, A. M. C.; PALMER, G.; MACAÚBAS, P. H. P. Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n.3, p.670-683, 2003.

ELEMANS, J.; JANSSEN, J. Estimation of interfacial-tension using shape evolution of short fibers – Comment. **Journal of Rheology**, v.34, n.5, p.781-83, 1990.

- ELMENDORP J. J.; DE VOS G. Measurement of interfacial-tensions of molten polymer systems by means of the spinning drop method. **Polymer Engineering and Science**, v.26, n.6, p.415-17, 1986.
- FAVIS, B. D. ; REIGNIER, J.: Sub-Inclusion Morphologies in HDPE/PS/PMMA Ternary Blends, Montreal, CRASP, Dept. of Chemical Eng., Ecole Polytechnique, QC H3C 3A7, 2000.
- FAVIS, B. D. ; LIANG, H.; EISENBERG, A. ; YU, Y. S. Correlation between the interfacial tension and dispersed phase morphology in interfacially modified blends of LLDPE and PVC. **Macromolecules**, v.32, p.1637-42, 1999.
- FRIEDRICH, C.; FAHRLÄNDER, M.; WINTERHALTER, J. Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. **Journal of Rheology**, v.43, n.6, p.1495-1509, 1999.
- FRIEDRICH, C.; GLEINSER, W.; BRAUN, H.; CANTOW, J. Correlation between rheology and morphology of compatibilized immiscible blends. **Polymer**, v.35, p.128-135, 1994.
- FRIEDRICH, C.; RIEMANN, R.E.; CANTOW, J.H. Interpretation of a new interface-governed relaxation process in compatibilized polymer blends. **Macromolecules**, v.30, p.5476-84, 1997.
- GARMABI, H.; DEMARQUETTE, N. R.; KAMAL, M.R. Effect of temperature and compatibilizer on interfacial tension of PE/PA-6 and PP/EVOH. **International Polymer Processing**, v.13, n.2, p.183-91, 1998.
- GERMAIN, Y.; ERNST, B.; GENELOT, O.; DHAMANI, L. Rheological and morphological analysis of compatibilized polypropylene polyamide blends. **Journal of Rheology**, v.38, n.3, p.681-97, 1994.
- GRAEBLING, D.; FROELICH, D.; MULLER, R. Viscoelastic properties of polydimethylsiloxane-polyoxyethylene blends in the melt emulsion model. **Journal of Rheology**, v.33, n.8, p.1283-91, 1989.
- GRAEBLING, D.; MULLER, R. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. **Colloids and Surfaces**, v.55, p.89-103, 1991.
- GRAEBLING, D.; MULLER, R.; BENKIRA, A.; GALLOT, Y. Dynamic viscoelastic behaviour of polymer blends. **European Polymer Journal**, v.30, n.3, p.301-08, 1994.

GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J.F. Linear viscoelastic behaviour of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. **Macromolecules**, v.26, p.320-29, 1993.

GRAMESPASCHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **Journal of Rheology**, v.36, n.6, p.1127-41, 1992.

GUO, H. F.; PACKIRISAMY, S.; GVOZDIC, N. V.; MEIER, D. J. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends .1. Ternary systems. **Polymer**, v. 38, n.4, p.785-94, 1997.

HANDGE, U. A. Modeling recovery of polymer blends after melt elongation. **Journal of Rheology**, v.47, n.4, p.969-78, 2003.

HEMMATI, M.; NAZOKDAST, H.; PANAHI, H. S. Study on morphology of ternary polymer blends. II. Effect of composition. **Journal of Applied Polymer Science**, v.82, n.5, p.1138-46, 2001.

HONERKAMP, J. Ill-posed problems in rheology. **Rheologica Acta**, v.28, n.5, p.363-371, 1989.

JACOBS, U.; FRIEDRICH, C.; FAHRLÄNDER, M.; WINTERHALTER, J. Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. **Journal of Rheology**, v.43, n.6, p.1495-1509, 1999.

JO, W. H.; KIM, H. C.; NAM, K. H. The effect of a styrene-methyl methacrylate block-copolymer on the morphological, rheological and mechanical-properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE) and poly(hydroxy ether of bisphenol-a) (phenoxy) blends. **Polymer**, v.34, n.19, p.4043-51, 1993.

JOSEPH, D.D.; ARNEY, M.S.; GILLBERG, G.; HU, H.; HULTMAN, D.; VERDIER, C.; VINAGRE, T.M. A spinning drop tensioextensiometer. **Journal of Rheology**, v.36, n.4, p.621-62, 1992.

LAUN, H. M. Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation. **Journal of Rheology**, v.30, n.3, p.459-501, 1986.

LEE, M.; TZOGANAKIS, C.; KIM, J. M. Morphology Control of Ternary Polymer Blends using Interfacial Tension, Proceedings in Conference "Annual Technical Meeting of the Society of Plastics Engineers", Florida, May 2000, Society of Plastics Engineers, p.2438-2442.

- MACAÚBAS, P. H. P. **Determinação da tensão interfacial entre materiais poliméricos através de medidas reológicas.** 149p. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1999.
- MACAÚBAS, P. H. P. **Estudo do Comportamento de Viscoelasticidade Linear e Não Linear de Misturas PP/PS e PP/PS/SEBS.** 227p. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003.
- MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R. Morphologies and Interfacial Tensions of Immiscible Polypropylene/Polystyrene Blends Modified with Triblock Copolymers. **Polymer**, v.42, p.2543-54, 2001.
- MACOSKO, C. W.; LYU, S.; BATES, F. S. Coalescence in polymer blends during shearing. **AIChE Journal**, v. 46, n.2, p.229-38, 2000.
- Maple - Programa de Computador, versão 8.0, Waterloo Maple Inc.2002
- MAURER, F. H. J.; EKLIND, H. Micromechanical transitions in compatibilized polymer blends. **Polymer**, v.37, n.13, p.2641-51, 1996.
- MAYES, A. M.; LEON, J. A. G. Phase behavior prediction of ternary polymer mixtures. **Macromolecules**, v.36, n.7, p.2508-15, 2003.
- MEKHILEF, N.; FAVIS, B. D.; CARREAU, P. Morphology stability, interfacial tension, and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blends. **Journal of Polymer Science: Part B**, v.35, n.2, p.293-308, 1997.
- MINALE, M.; MOLDENAERS, P.; MEWIS, J. Transient flow experiments in a model immiscible polymer blend. **Journal of Rheology**, v. 43, n.3, p.815-27, 1999.
- MORITA, A. T. **Morfologias de Misturas Poliméricas Ternárias em Função das Tensões Interfaciais entre seus Componentes.** 126p. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.
- NEMIROVSKI, N; SIEGMANN, A; NARKIS, M. Morphology of ternary immiscible polymer blends. **Journal of Macromolecular Science-Physics B**, v.34, n.4: p.459-75, 1995.
- PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheologica Acta**, v. 29, p.204-14, 1990.
- PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension - Erratum. **Rheologica Acta**, v. 30, p.497, 1991.

- PALMER, G.; DEMARQUETTE, N.R. New procedure to increase the accuracy of interfacial tension measurements obtained by breaking thread method. **Polymer**, v.44, n.10, p.3045-52, 2003.
- PATTERSON, H. T.; HU, K. H.; GRINDSTAFF T. H. Measurement of interfacial and surface tensions in polymer systems. **Journal of Polymer Science**, v.34, p.31-, 1971.
- PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer and Blends**, v. I e II, New York, Academic Press Inc., 1978.
- PUYVELDE, P. V.; VELANKAR, S.; MOLDENAERS, P. Rheology and morphology of compatibilized polymer blends. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, n.5-6, p.4915
- RADONJIC, G. Compatibilization effects of styrenic/rubber block copolymers in polypropylene/polystyrene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.72, n.2, p.291-307, 1999.
- RAO, G. S. S.; DEVI, S.; SATHE, S. N.; RAO, K. V. Relationship between morphology and mechanical properties of binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon 6. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, n.1, p.97-107, 1996.
- REIGNIER, J.; FAVIS, B. D.; HEUZEY, M. C. Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends. **Polymer**, v. 44, p.49-59, 2003.
- ROE, R. J. Interfacial Tension Between Polymer Liquids. **Journal of Colloid Interface Science**, v.31, n.2, p.228, 1969.
- SCHOLZ, P.; FROELICH, D.; MULLER, R. Viscoelastic properties and morphology of 2-phase polypropylene polyamide-6 blends in the melt - interpretation of results with an emulsion model. **Journal of Rheology**, v.33, n.3, p.481-99, 1989.
- SHIMIZU, R.; DEMARQUETTE, N. R. Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n.12, p.1831-45, 2000.
- SOUZA, A. M. C. **Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas**. 179p. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.
- SOUZA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N.R. Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends. **Polymer**, v.43, n.4, p.1313-21, 2002a.

- SOUZA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N.R. Proceedings in Conference "Annual Technical Meeting of the Society of Plastics Engineers", San Francisco, May 2002b, Society of Plastics Engineers, p.564-566.
- SPERLING, L. H.: Polymeric Multicomponent Materials, An Introduction, New York, John Wiley & Sons, 1998.
- STAIKOPOLUS, D. N. Computation of Surface Tension and of Contact Angle By Sessile Drop Method (3). **Journal of Colloid and Interface Science**, v.23, n.3, p.453, 1967.
- STAIKOPOLUS, D. N. Role of Cementite in the Corrosion of Steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v.109, n.3, p.C82-C83, 1962.
- STAIKOPOLUS, D. N. The Role of Cementite in the Acidic Corrosion of Steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v.110, n.11, p.1121-24, 1963.
- SUNDARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v.28, p.2647-57, 1995.
- TAYLOR, G. I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. **Proceedings of Royal Society London**, v.138-A, p.41-48, 1932.
- TSCHOEGL, N. W.:The Phenomenological Theory of Linear Viscoelasticity: An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends**. Munich, Hanser Publishers, 1990.
- VALERA, T. S.; MORITA, A. T.; DEMARQUETTE, N. R. Study of morphologies of PMMA/PP/PS ternary blends. *a ser submetido a **Polymer***.
- VALERA, T. S; DEMARQUETTE; N. R; TOFFOLI; S. M. Effect of Filling Factor on the Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer. **Journal of Polymer Engineering**, v.24, n.4, p.409-33, 2004.
- VAN OENE, H. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.40, n.3, p448, 1972.
- WATKINS, V. H.; HOBBS, S. Y.; DEKKERS, M. E. J. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, v. 29, n.9, p.1598-1602, 1988.
- WU, S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, v.27, n.5, p.335-43, 1987.

WU, S. *Polymer Interface and Adhesion*, 1982, New York, Marcel Dekker.

WU, S. Surface And Interfacial Tensions of Polymer Melts .I. Polyethylene, Polyisobutylene, and Polyvinyl Acetate. *Journal of Colloid Interface Science*, v.31, n.2, p.153, 1969.

YEE, M. **Estudo da Influência do Copolímero Estatístico P(S-co-MMA) no Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/PS**. 106p, Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da USP, 2003.