

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANDRÉ BALOGH DE CARVALHO

Estudo comparativo de métodos para a determinação da viscosidade em blendas  
poliméricas imiscíveis

São Carlos

2021



ANDRÉ BALOGH DE CARVALHO

Estudo comparativo de métodos para a determinação da viscosidade em blendas  
poliméricas imiscíveis

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto.

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

B331e Balogh de Carvalho, André  
Estudo comparativo de métodos para a  
determinação da viscosidade em blendas poliméricas  
imiscíveis / André Balogh de Carvalho; orientador  
Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais  
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2021.

1. blendas imiscíveis. 2. razão de viscosidade .  
3. morfologia. 4. taxa de cisalhamento. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato / Student:</b> André Balogh de Carvalho
<b>Título do TCC / Title:</b> Estudo comparativo de métodos para a determinação da razão de viscosidade em blendas poliméricas imiscíveis
<b>Data de defesa / Date:</b> 26/11/2021

<b>Comissão Julgadora / Examining committee</b>	<b>Resultado / Result</b>
Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto (orientador)	Aprovado
Instituição / <i>Affiliation</i> : EESC - SMM	
Professor Associado Paulo Barbeitas Miranda	Aprovado
Instituição / <i>Affiliation</i> : IFSC - FCM	
Professor Associado Leonardo Bresciani Canto	Aprovado
Instituição / <i>Affiliation</i> : UFSCar - DEMa	

Presidente da Banca / *Chair of the Examining Committee*

**Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto**



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais pelo amor, carinho,  
compreensão e apoio constantes.*



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto, por ter aceitado a missão de orientar este trabalho de fechamento de ciclo, com muitos ensinamentos, sugestões e críticas construtivas, as quais contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Lucas Staffa, por ter acompanhado de perto o trabalho, auxiliando-me em pontos específicos, ajudando e contribuindo significativamente com sugestões de melhoria, engrandecendo o meu conhecimento científico.

Aos meus pais Antonio e Débora, que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha formação acadêmica e humana, principalmente nos momentos mais difíceis, de forma a me tornar quem eu sou hoje.

Aos amigos que fiz durante a graduação, construindo ao longo de cinco anos amizades sólidas e verdadeiras, proporcionando momentos de alegria inesquecíveis, os quais certamente farão parte de todas as boas lembranças desse ciclo da minha vida.

Aos meus amigos de colégio com os quais ainda mantenho contato pela amizade sólida construída ao longo dos anos e pelos momentos de descontração proporcionados durante o período de isolamento social através das videochamadas.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a minha formação acadêmica.



## EPÍGRAFE

“A persistência é o menor caminho do  
êxito”.

Charles Chaplin



## RESUMO

CARVALHO, A. B. De. **Estudo comparativo dos métodos para a determinação da viscosidade em blendas poliméricas imiscíveis**. 2021. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

As blendas poliméricas têm sido cada vez mais estudadas nas últimas décadas devido à possibilidade de obtenção de novos materiais com propriedades combinadas de maneira mais rápida e barata que por meio da síntese, o que conferem às blendas o caráter de versatilidade. Dessa forma, elas passaram a ganhar cada vez mais espaço no mercado de materiais poliméricos. As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo as miscíveis formadas por uma única fase e as imiscíveis formadas por sistemas heterogêneos e, portanto, por mais de uma fase. Esses sistemas são formados em geral por um polímero em maior quantidade, a matriz, e por um polímero em menor quantidade, a fase dispersa. A morfologia das blendas imiscíveis tem sido amplamente estudada, pois existem diversos parâmetros que influenciam na formação da morfologia final, tais como os parâmetros de processamento (taxa de cisalhamento, temperatura, rotação da rosca), os parâmetros termodinâmicos (como a tensão superficial) e os parâmetros reológicos (razão de viscosidade e de elasticidade). A razão de viscosidade é a medida da razão entre a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da matriz, uma propriedade de fundamental importância no estudo da morfologia de blendas imiscíveis. A determinação destas viscosidades é feita em geral por reometria e os métodos de cálculo dessas viscosidades são variados, não havendo, portanto, consenso na literatura a respeito do melhor método. Foi feita então uma revisão do estado da arte em artigos com o intuito de identificar os métodos utilizados para a determinação das viscosidades. Os principais métodos encontrados foram: (i) viscosidades em taxas de cisalhamento próximas de zero em regime permanente, (ii) viscosidades na taxa de cisalhamento de processamento em regime permanente, (iii) viscosidades estimadas por reometria de torque e (iv) cálculo da viscosidade complexa (ou dinâmica) em regime oscilatório. Todos esses quatro métodos citados foram estudados na revisão do estado da arte, determinando vantagens e desvantagens para todos eles. Concluiu-se que de fato não existe um consenso em relação ao melhor método para correlacionar viscosidade com a morfologia final resultante e as propriedades finais de blendas imiscíveis.

Palavras-chave: Blendas imiscíveis, razão de viscosidade, morfologia, taxa de cisalhamento.



## ABSTRACT

CARVALHO, A. B De. **Comparative study of the methods for determination of viscosity of immiscible polymer blends**. 2021. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Polymer blends have been increasingly studied in recent decades due to the possibility of obtaining new materials with combined properties faster and cheaper than in synthesis, which give the blends their versatility character. In this way, they began to gain more and more space in the polymer materials market. Blends can be miscible or immiscible, with the miscible being those that result in a single phase and the immiscible being those that result in the formation of more than one phase, forming heterogeneous systems. These systems are formed by a larger amount of a polymer, the matrix, and by a smaller amount of another polymer, the dispersed phase. The morphology of immiscible blends has been widely studied, as there are several parameters that influence the formation of the final morphology, such as processing parameters (shear rate, temperature, screw rotation), thermodynamic parameters (such as surface tension) and rheological parameters (viscosity and elasticity ratio). Viscosity ratio is a measure of the ratio between the dispersed phase viscosity and the matrix viscosity, a property of fundamental importance in the study of the morphology of immiscible blends. The determination of these viscosities is generally done by rheometry and the calculation methods for these viscosities are varied, therefore there is no consensus in the literature regarding the best method. A review of the state of the art in articles was then carried out in order to identify the methods used to determine viscosities. The main determination methods founded were: (i) zero shear rate viscosities in steady state flow, (ii) processing shear rate viscosities in steady state flow, (iii) viscosities estimated by torque rheometry and (iv) complex viscosity calculation in oscillatory flow. All these methods were studied in the review of the state of the art, determining advantages and disadvantages. It was concluded that in fact there is no consensus between which would be the best method to correlate viscosity and the final resulting morphology and final properties of immiscible blends.

Keywords: Immiscible blends, viscosity ratio, morphology, shear rate.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Morfologias típicas de blendas imiscíveis: (a) Gotas, (b) Emulsão dupla, (c) Laminar, (d) Fibras e (e) Co-contínua.....	5
Figura 2 - Desenho esquemático de uma extrusora monorosca .....	6
Figura 3 - (a) Perfil de velocidade devido ao fluxo arraste e (b) Perfil de velocidade devido ao fluxo de contrapressão.....	6
Figura 4 - Perfis de velocidade resultantes: (a) No caso de um gradiente negativo de pressão e (b) No caso de um gradiente e positivo de pressão.. .....	7
Figura 5 - Desenho esquemático de uma extrusora dupla rosca.....	8
Figura 6 - Os três tipos dispositivos em extrusoras dupla rosca: (a) Roscas corrotacionais entrelaçadas, (b) Roscas contrarrotacionais tangenciais e (c) Roscas corrotacionais entrelaçadas.. .....	8
Figura 7 - Desenho esquemático mostrando um mecanismo de desenvolvimento da morfologia de blendas poliméricas imiscíveis.....	9
Figura 8 - Mecanismo de inversão de fases. (a) os grânulos são transformados em folhas finas. (b) as folhas finas da fase majoritária formam lamelas dentro da fase minoritária sendo depois (c) quebradas em pedaços irregulares. Isso começa a ocorrer também com a fase minoritária. (d) Esses pedaços começam a se unir (coalescência) e posteriormente envolver a fase minoritária, completando o mecanismo.....	11
Figura 9 - Mecanismo de desenvolvimento da morfologia em blendas imiscíveis proposto por Scott e Macosko (1995).....	13
Figura 10 - Imagens ópticas da blenda PDMS/PIB (90/10): (a) aplicada a pré-taxa de $20 \text{ s}^{-1}$ e (b) aplicada a taxa de $0,05 \text{ s}^{-1}$ .....	14
Figura 11 - Curva de tamanho médio das partículas de EPM em função do tempo de mistura. ....	15
Figura 12 - Curva de tamanho médio das partículas de EPM em função da temperatura.....	16
Figura 13 - Curva de dependência de gotas da fase dispersa em da razão de viscosidade. Fonte: .....	18
Figura 14 - Tamanho médio de partícula (d) em função da razão de viscosidade para os sistemas PET/EPR, PA66/EPR e PA66/EPRcarboxilado (compatibilizante).....	19
Figura 15 - Efeito Weissenberg: (a) Em um fluido newtoniano, (b) Em um polímero viscoelástico.....	21

Figura 16 - Efeito do Inchamento do Extrudado em polímeros. O diâmetro do extrudado ( $D_s$ ) é maior que o diâmetro da matriz ( $D_i$ ), pois as cadeias desorientam-se quando o material sai da matriz, provocando o aumento no diâmetro..	22
Figura 17 - Curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (Gráfico A) e de viscosidade versus taxa de cisalhamento (Gráfico B)	24
Figura 18 - Curva típica de $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$ para um polímero fundido a uma dada temperatura	25
Figura 19 - Curva de viscosidade ( $\eta$ ) versus taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) de fluidos pseudoplásticos.	25
Figura 20 - Desenho esquemático de um reômetro capilar	26
Figura 21 - Perfis de velocidade (a) de um fluido newtoniano e (b) de um fluido da Lei das Potências, com $n = 0,7$	27
Figura 22 - Perfis de taxa de cisalhamento (a) de um fluido newtoniano e (b) de um fluido da Lei das Potências, com $n = 0,7$ .	27
Figura 23 - Pressão através de um capilar.	29
Figura 24 - Gráfico para determinação da correção de Bagley	30
Figura 25 - Curvas de fluxo na parede do capilar para (a) fluido Newtoniano; (b) fluido não-Newtoniano que segue a Lei das Potências e (c) Fluido que não-Newtoniano que não segue a Lei das Potências..	32
Figura 26 - Geometria dos reômetros de: (a) Placas paralelas; (b) Cone e placa	33
Figura 27 - Fluxo de arraste entre duas placas paralelas. B é a distância entre elas, L é o comprimento delas, W é a largura das mesmas, e $V_w$ é a velocidade da placa superior. A placa inferior permanece parada..	33
Figura 28 - Esquema da geometria de um misturador interno com duas pás (ou rotores)..	36
Figura 29 - Gráfico hipotético de viscosidade versus taxa de cisalhamento obtido em reômetros. A seta indica a extrapolação que deve ser feita para o cálculo da viscosidade. Do autor.	40
Figura 30 - Diâmetro médio das partículas dispersas de PP 10%wt em função da deformação aplicada, para cada uma das três razões de viscosidade ( $p$ ) analisadas.	41
Figura 31 - Viscosidade na taxa de cisalhamento “zero” dos polietilenos PEBD e PEAD em função da porcentagem em massa de EVA presente.	42
Figura 32 - Diagrama do tempo de mistura em função do desenvolvimento da morfologia da blenda PA (A)/PES (B), $p = 0,03$ .	44

Figura 33 - Diagrama do tempo de mistura em função do desenvolvimento da morfologia da blenda PBT (A)/PS (B), $p = 1$ .....	44
Figura 34 - Influência da razão de viscosidade $p$ no diâmetro médio das partículas das blendas extrudadas PP(PS/PPE). .....	46
Figura 35 - Ilustração do misturador utilizado no estudo: (a) Vista lateral e (b) Vista frontal. ....	47
Figura 36 - Ilustração da geometria duplo Couette. ....	47
Figura 37 – Comparação entre a viscosidade medida por reometria e a viscosidade determinada por torque para o PEAD a 160°C e 180°C.. ....	49
Figura 38 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PP obtidas por reometrias de torque (Curva azul) e capilar (Curva vermelha).....	50
Figura 39 - Gráfico esquemático regime oscilatório em cisalhamento. ....	52
Figura 40 – (a) Viscosidade em função da frequência oscilatória e (b) Razão de viscosidade versus frequência de oscilação $\omega$ .....	54
Figura 41 – Micrografias obtidas dos sistemas (a) $PC_L/SAN$ , (b) $PC_M/SAN$ e (c) $PC_H/SAN$ , todos com a presença de 1% em massa de CNT. ....	54
Figura 42 – Módulo de armazenamento $G'$ em função da frequência de oscilação $\omega$ .....	55
Figura 43 – Curvas de viscosidade em função de $\omega$ : (a) dos polipropilenos $PP_M$ e $PP_L$ e (b) dos poliestirenos $PS_L$ , $PS_M$ e $PS_H$ . ....	56
Figura 44 – Módulo de armazenamento $G'$ em função da porcentagem em massa de PS para blendas PP/PS com três diferentes razões de viscosidade. ....	56



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre objeto de estudo e as palavras-chave. ....	39
Tabela 2 - Resumo da análise método de determinação da razão de viscosidade em taxas de cisalhamento próximas de zero.....	43
Tabela 3 - Resumo da análise método de determinação da razão de viscosidade em taxas de cisalhamento de processamento.....	46
Tabela 4 - Resumo da análise método de determinação da razão de viscosidade por reometria de torque. ....	50
Tabela 5 - Resumo da análise do método de determinação da razão de viscosidade por viscosidade complexa. ....	58
Tabela 6 – Resumo das vantagens e desvantagens de cada um dos métodos. ....	58



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PE	Polietileno
MM	Massa molar de um polímero
MM <sub>mero</sub>	Massa molar do mero
n	Grau de Polimerização
cat.	Catalisador em reação de polimerização
$\overline{MM}$	Massa molar média de um polímero
PS	Poliestireno
PPO	Poli-(óxido de fenileno)
SAN	Poli-(estireno-acrilonitrila)
PMMA	Poli (metil metacrilato)
PDMS	Poli-(simettil-siloxano)
PIB	Poli-(iso-butileno)
EPR	Borracha de Etileno Propileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PA66	Poliamida (Nylon 66)
PP	Polipropileno
IE	Inchamento do extrudado
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
EVA	Acetato-vinila de Etileno
PBT	Polibutileno Tereftalato
PES	Polietersulfona
PPE	Éter de Polifenileno
PC	Policarbonato
PC <sub>H</sub>	Policarbonato de alta viscosidade
PC <sub>M</sub>	Policarbonato de média viscosidade
PC <sub>L</sub>	Policarbonato de baixa viscosidade
CNT	Nanotubos de Carbono
PS <sub>H</sub>	Poliestireno de alta viscosidade
PS <sub>M</sub>	Poliestireno de média viscosidade
PS <sub>L</sub>	Poliestireno de baixa viscosidade

PP<sub>M</sub> Polipropileno de média viscosidade  
PP<sub>L</sub> Polipropileno de baixa viscosidade

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
$T_g$	Temperatura de Fusão Cristalina
$\Delta G_m$	Varição da Energia Livre de Gibbs de uma mistura
$\Delta H_m$	Varição da Entalpia de uma mistura
$\Delta S_m$	Varição da Entropia de uma mistura
$\phi_i$	Fração Volumétrica de um determinado componente
$\Delta P$	Queda de pressão ao longo do barril de um extrusora.
$\Gamma_{12}$	Tensão Interfacial entre dois polímeros
$p$	Razão de Viscosidade
$\eta_d$	Viscosidade da matriz
$\eta_m$	Viscosidade da fase dispersa
$Ca$	Número de capilaridade
$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento
$d$	Diâmetro da partícula dispersa
$C_{aCR}$	Número de Capilaridade crítico
$De$	Número de Deborah
$\lambda_T$	Tempo de relaxação de um polímero
$D_s$	Diâmetro do extrudado
$D_i$	Diâmetro da matriz
$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\gamma$	Deformação por cisalhamento
$\eta$	Viscosidade
$n$	Fator de potência (Lei das Potências)
$\eta_0$	Viscosidade em taxas de cisalhamento muito baixas (próximas de zero)
$\eta_\infty$	Viscosidade em taxas de cisalhamento muito altas
$R_c$	Raio do capilar
$L_c$	Comprimento do capilar
$\tau_w$	Tensão de cisalhamento na parede do capilar
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento na parede do capilar
$Q$	Razão média de fluxo de um capilar
$\Delta P$	Varição de pressão dentro de um capilar

$b$	Fator de correção de Rabinowitsch
$\tau_{w\text{corrigida}}$	Tensão de cisalhamento na parede do capilar
$\dot{\gamma}_{w\text{corrigida}}$	Taxa de cisalhamento na parede do capilar
$T_q$	Torque necessário para movimentar a placa superior de um reômetro rotacional
$\omega$	Frequência angular de oscilação.
$W_0$	Velocidade angular das placas em reômetros rotacional
$\eta^*$	Viscosidade complexa
$\eta'$	viscosidade real (dinâmica)
$\eta''$	viscosidade imaginária
$\delta$	Ângulo de fase (ou de defasagem)
$\Theta_0$	Amplitude angular
$k$	Constante geométrica que depende principalmente do tipo de rotor utilizado em reômetros e torque
$N$	Velocidade de rotação do rotor de um reômetro de torque
$p_0$	Razão de viscosidade a uma taxa de cisalhamento zero
$\eta_{(0)d}$	Viscosidade da matriz a uma taxa de cisalhamento zero
$\eta_{(0)m}$	Viscosidade da fase dispersa a uma taxa de cisalhamento zero
$R_i$	Raio interno efetivo da câmara cilíndrica usada no modelo de Bousmina
$R_e$	Raio externo câmara cilíndrica usada no modelo de Bousmina
$m$	Consistência do polímero fundido
$g$	Medida da razão entre os raios $R_i$ e $R_e$
$\tau_0$	Amplitude da tensão de cisalhamento
$\gamma_0$	Amplitude da taxa de cisalhamento
$E_A$	Energia de ativação
$G'$	Módulo de armazenamento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
<b>3.1</b>	<b>Blendas Poliméricas .....</b>	<b>2</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Conceitos Gerais .....</b>	<b>2</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Morfologia das Blendas Imiscíveis .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2</b>	<b>Parâmetros que influenciam na morfologia das blendas imiscíveis .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Parâmetros de processamento .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Parâmetros reológicos (Razão de viscosidade) .....</b>	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Reologia.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Conceitos básicos .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Metodologias de cálculo das propriedades reológicas.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2.1</b>	<b>Reometria Capilar .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2.2</b>	<b>Reometria de Placas Paralelas e Cone Placa .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.2.3</b>	<b>Reometria de Torque .....</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Métodos de avaliação da viscosidade em blendas .....</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Métodos de avaliação da viscosidade .....</b>	<b>37</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Taxa de cisalhamento próxima de zero .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Taxa de cisalhamento de processamento.....</b>	<b>43</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Reometria de Torque.....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Viscosidade Complexa.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2</b>	<b>Resumo da análise dos métodos de determinação da viscosidade .....</b>	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>60</b>
-------------------------	-----------

## 1 INTRODUÇÃO

As blendas poliméricas têm sido constantemente estudadas nos últimos anos, pois a mistura entre dois ou mais polímeros com propriedades físicas diferentes permite criar combinações sinérgicas entre essas diferentes propriedades com o objetivo de obter as propriedades desejadas para uma determinada aplicação (D. WU et al., 2011).

Dessa forma, as blendas poliméricas têm chamado a atenção do mercado de plásticos, por conta dessa versatilidade na obtenção de novas propriedades, podendo torná-los mais competitivos em setores como o automotivo, aeroespacial e até biomédico, mercados ainda dominados pelos metais e polímeros tradicionais (THOMAS et al., 2015). O desenvolvimento de blendas poliméricas tem também uma conotação ambiental, pois é perfeitamente possível desenvolvê-las a partir de polímeros reciclados. Isso reduz a necessidade de exploração de matérias-primas, a maioria das quais é de origem petroquímica (D. WU et al., 2011).

As blendas podem ser miscíveis (sistemas homogêneos) ou imiscíveis (sistemas heterogêneos). No caso das blendas imiscíveis, a morfologia final daquelas preparadas através da fusão/plastificação dos componentes é resultado de parâmetros externos (que não dependem da natureza dos materiais que constituem os componentes, como temperatura, tempo e intensidade da mistura) e inerentes (àqueles diretamente ligados às características físico-químicas dos componentes, como composição da blenda, razão de viscosidade e elasticidade, e tensão interfacial) (HARRATS et al., 2006).

A razão de viscosidade ( $p$ ) é a medida da relação entre a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da matriz, e desempenha papel fundamental no estudo da morfologia de blendas imiscíveis.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão do estado da arte de artigos científicos acerca dos diferentes métodos de determinação da razão de viscosidade, de modo a identificar os motivos pela escolha de cada um deles e das possíveis vantagens e desvantagens de cada um.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Blendas Poliméricas

#### 3.1.1 Conceitos Gerais

Uma blenda polimérica é uma mistura entre dois ou mais polímeros com baixo nível de reações químicas e pode ser miscível ou imiscível. Essa metodologia permite a criação de um novo material com propriedades combinadas, de maneira mais rápida e econômica que o processo de síntese (THOMAS et al., 2015).

As blendas poliméricas mais comercializadas atualmente são produzidas misturando dois polímeros no estado fundido ou plastificados dentro de uma extrusora, por exemplo. A temperatura de processamento deve estar bem acima das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de ambos os polímeros constituintes, no caso de polímeros 100% amorfos, e/ou acima da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) se os polímeros misturados são semicristalinos (OBLASI, 1981).

Dependendo da taxa de cisalhamento aplicada no processamento, pode acontecer de ocorrer processo degradativo de um dos polímeros da mistura, resultando na geração de radicais livres. Esses radicais livres podem eventualmente reagir com outras estruturas dos polímeros presentes, resultando em copolímeros (enxertados ou em bloco) que quando misturados entre si formam as blendas químico-mecânicas. Elas têm esse nome justamente pelo fato de terem sido fabricadas através de reações químicas entre os radicais livres e as estruturas dos polímeros iniciais (OBLASI, 1981).

As blendas podem ser produzidas quimicamente, via polimerização *in situ* (método no qual os monômeros são intercalados entre si e posteriormente polimerizados) e reticulação dos polímeros envolvidos, resultando em blendas poliméricas reticuladas (isto é, formada por polímeros reticulados). (OBLASI, 1981).

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, nas quais a mistura entre os polímeros resulta em um sistema homogêneo, isto é, de fase única; ou imiscíveis, nas quais essa mistura resulta em um sistema heterogêneo, havendo duas ou mais fases

usualmente definidas como fase matriz (polímero majoritário) e uma fase dispersa (polímero minoritário). Alguns exemplos de blendas miscíveis são os sistemas Poliestireno (PS)/Poli-(óxido de fenileno) (PPO) e Poli-(estireno-acrilonitrila) (SAN)/Poli (metil metacrilato) (PMMA) (SAN/PMMA). Por outro lado, alguns exemplos de sistemas imiscíveis comuns são o Polipropileno (PP)/Polietileno (PE) e Polipropileno (PP)/Poliestireno (PP/PS) (THOMAS et al., 2015).

A miscibilidade das blendas poliméricas pode ser estudada através da termodinâmica de misturas. Através da variação da energia livre de Gibbs de uma mistura ( $\Delta G_m$ ), é possível inferir se a blenda em questão é miscível ou imiscível. O valor de  $\Delta G_m$  é calculado a partir da Equação (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

em que:

$\Delta G_m$  é a variação da Energia Livre de Gibbs da mistura;

$\Delta H_m$  é a variação da Entalpia da mistura;

$\Delta S_m$  é a variação da Entropia da mistura;

T é a temperatura da mistura.

A primeira condição para uma blenda ser miscível é a variação da energia livre de Gibbs ser negativa (ou seja,  $\Delta G_m < 0$ ). Para isso, é necessário que  $\Delta S_m$  seja sempre positivo (o que sempre ocorrerá), e que  $\Delta H_m$  seja negativo. Isso geralmente ocorre em misturas nas quais ocorre interações intermoleculares fortes, como interações de hidrogênio, dipolo-dipolo e iônicas entre os componentes, liberando assim grandes quantidades de energia (ou seja,  $\Delta H_m < 0$ ), abaixando assim a energia do sistema (THOMAS et al., 2015). Com interações fortes entre os componentes, a tendência é formar sistemas miscíveis.

Por outro lado, se as interações entre os componentes forem fracas, haverá a formação de sistemas imiscíveis, pois dificilmente esses componentes irão se interagir entre si. O valor de  $\Delta H_m$  tende a ser positivo, levando a um  $\Delta G_m$  positivo.

A segunda condição para a miscibilidade de uma blenda polimérica é apresentada na Equação (2):

$$(\partial^2(\Delta G_m))/\partial\phi_i^2 > 0 \quad (2)$$

onde  $\phi$  é a fração volumétrica de um dos componentes.

De acordo com a Equação (2), a primeira derivada sendo positiva, a curva  $\Delta G_m$  versus  $\phi_i$  terá uma concavidade para cima, independentemente da fração volumétrica de cada um dos componentes presentes na blenda. Isso garante que o sistema sempre será estável, não havendo nenhuma separação de fases (THOMAS et al., 2015).

Quando dois polímeros são combinados e essa combinação é termodinamicamente favorável (ou seja, satisfazendo as duas condições descritas acima), forma-se uma fase única, homogênea. Dessa forma, é raro falar sobre “morfologia de blendas miscíveis”, pois em blendas, o termo “morfologia” refere-se ao tamanho, forma e distribuição espacial dos componentes presentes (HARRATS et al., 2006). Em blendas miscíveis, os componentes dos polímeros combinados se juntam e formam um único componente.

### **3.1.2 Morfologia das Blendas Imiscíveis**

No caso de blendas imiscíveis, no entanto, ocorre em geral a formação de duas fases: uma matriz e uma fase dispersa. Assim, para cada sistema dessa natureza irá se formar uma morfologia característica que, segundo Luna e Filippone (2016), é o resultado de uma sequência de eventos que ocorre durante a mistura entre os polímeros fundidos (ou plastificados). As tensões de cisalhamento e alongamento aplicadas formam “buracos”, os quais são preenchidos pelo componente secundário, formando-se a fase dispersa da blenda.

Durante a mistura entre dois polímeros imiscíveis, a morfologia resultante é variável e depende de diversos fatores, desde parâmetros do material (como a fração volumétrica dos componentes, a tensão interfacial, entre outros) até parâmetros de processamento (como temperatura, tempo, taxa de cisalhamento, entre outros) (HARRATS et al., 2006). Dentre as diferentes morfologias que podem ser formadas, algumas estão ilustradas na Figura 1.

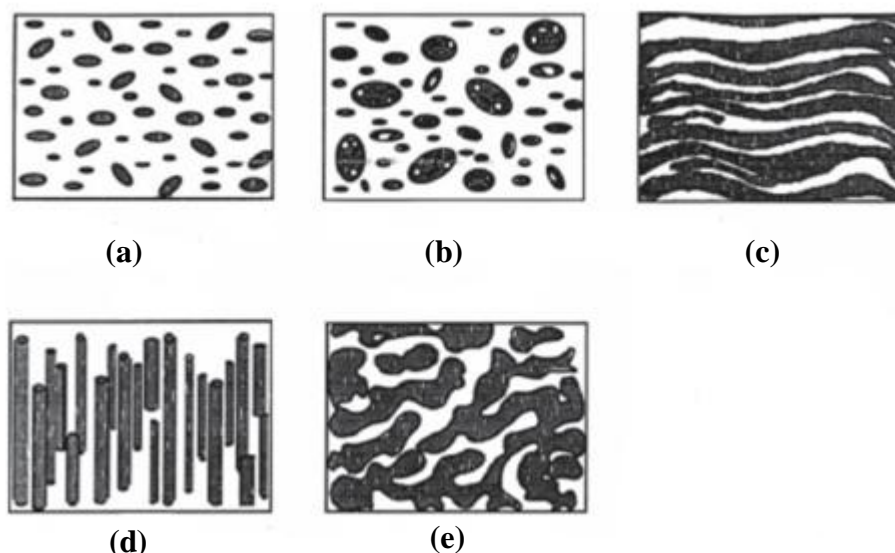


Figura 1 - Morfologias típicas de blendas imiscíveis: (a) Gotas, (b) Emulsão dupla, (c) Laminar, (d) Fibras e (e) Co-contínua. Fonte: (HARRATS et al., 2006).

### 3.2 Parâmetros que influenciam na morfologia das blendas imiscíveis

Existe uma grande variedade de parâmetros que influenciam a morfologia final tanto da matriz quanto da fase dispersa (HARRATS et al., 2006). Os principais são:

- a) de processamento, como temperatura, taxa de cisalhamento, rotação da rosca (em extrusoras), entre outros;
- b) termodinâmicos, como tensão superficial, entre outros;
- c) viscoelásticos, como razão de viscosidade e de elasticidade.

#### 3.2.1 Parâmetros de processamento

A maioria das blendas poliméricas é obtida por misturas dos componentes no estado fundido (ou plastificado). Inicialmente, esses componentes estão na forma de pó, grânulos ou flocos. Para isso se faz uso de extrusoras, por exemplo, dentro das quais os componentes, inicialmente no estado sólido, são colocados e aquecidos, ao mesmo tempo em que uma ou duas roscas gira, a uma determinada rotação, provocando o cisalhamento dos componentes e plastificando o material (HARRATS et al., 2006).

O conceito de extrusão, do latim “extrudere” (“ex” = fora, “trudere” = empurrar ou forçar), é uma das formas de processamento de materiais poliméricos mais utilizados na atualidade. O material é empurrado para fora da máquina de extrusão através de uma rosca. As roscas têm um papel fundamental no processamento em extrusoras, pois são responsáveis por transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero, através do constante cisalhamento que as roscas provocam no material.

A Figura 2 ilustra uma extrusora monorrosca. O material é inserido no canal de alimentação (região 1), ocorrendo em seguida a sua fusão/plastificação dentro do barril da extrusora (regiões 3 e 4), devido à presença de mantas de aquecimento acopladas ao barril e ao atrito criado pela rotação da rosca. O material fundido/plastificado é então bombeado sob pressão para dentro da matriz (região 4). Dentro da matriz, o polímero é conformado de acordo com o produto que deseja obter, sendo posteriormente resfriado por calhas de resfriamento (MANRICH, 2013).

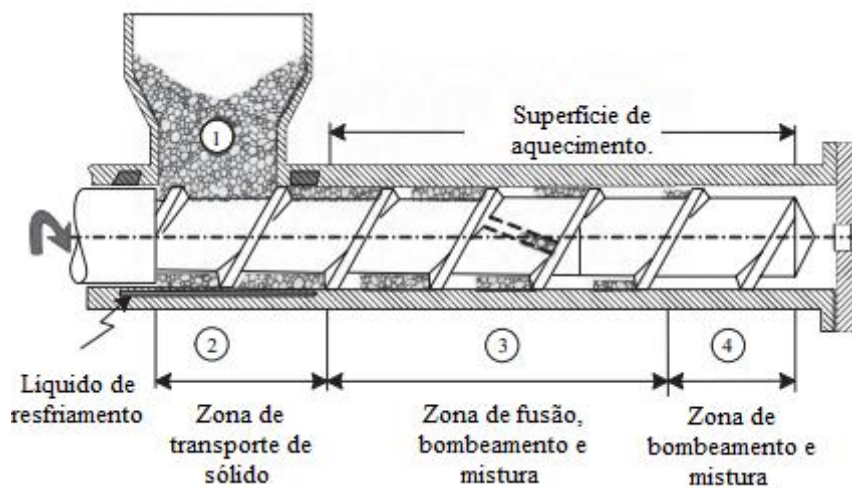


Figura 2 - Desenho esquemático de uma extrusora monorrosca. Fonte: Adaptado para o português de TADMOR, GOGOS (2006).

Em extrusoras monorrosca, os fluxos presentes são de arraste e contrapressão (Figura 3). Isso porque ocorre um movimento relativo entre a rosca e o barril, o que faz com que o material seja arrastado para frente, em direção à matriz, ao mesmo que ocorre uma queda de pressão ( $\Delta P$ ) ao longo do barril, devido à diminuição gradativa da profundidade da rosca. Durante o arraste do material, o perfil de velocidade produzido é linear, enquanto que, durante a queda de pressão, um perfil de velocidades parabólico é produzido (MANRICH, 2013).

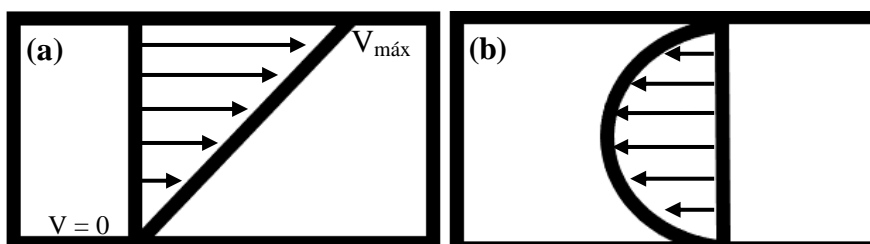


Figura 3 - (a) Perfil de velocidade devido ao fluxo arraste e (b) Perfil de velocidade devido ao fluxo de contrapressão. Do autor.

Os perfis de velocidade resultantes que podem ser produzidos entre os filetes da rosca estão esquematizados na Figura 4. Isso dependerá principalmente do gradiente de pressão produzido ao longo da mesma. Se a pressão aumentar ao longo desta, existirá um valor máximo ao final da extrusora, o que significa que um gradiente negativo será produzido ao longo da rosca.

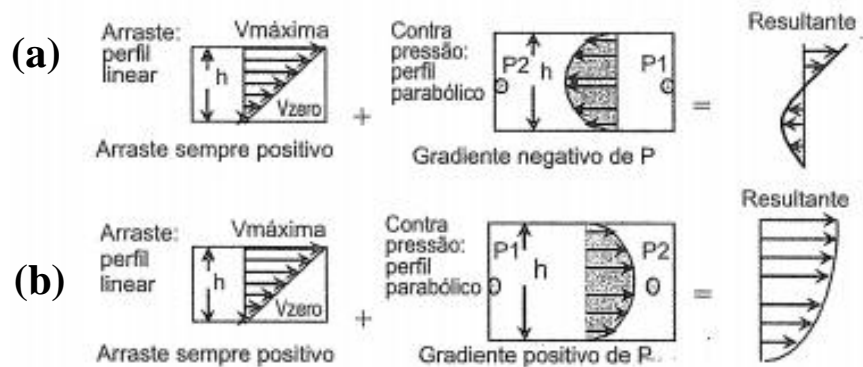


Figura 4 - Perfis de velocidade resultantes: (a) No caso de um gradiente negativo de pressão e (b) No caso de um gradiente e positivo de pressão. Fonte: Adaptado de MANRICH (2013).

A Figura 5 ilustra uma extrusora dupla rosca. O processamento do material polimérico segue as mesmas etapas ocorridas nas extrusoras monorosca, porém existem alguns mecanismos exclusivos à extrusão em dupla rosca. Nessas máquinas, as duas roscas interagem entre si, promovendo um movimento tridimensional da massa polimérica fundida/plastificada e conseqüentemente uma mistura mais eficiente, devido ao emprego do fluxo elongacional, e no caso de blendas imiscíveis com fase minoritária dispersa, há promoção de uma melhor dispersão da fase minoritária, visto que partículas mais refinadas podem ser produzidas (TADMOR, GOGOS, 2006).

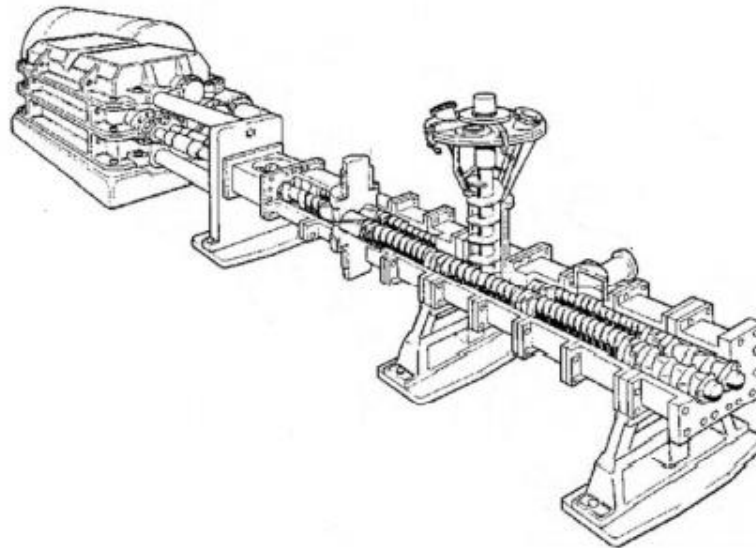


Figura 5 - Desenho esquemático de uma extrusora dupla rosca. Fonte: Adaptado de TADMOR, GOGOS (2006).

Existem basicamente dois tipos de extrusoras dupla rosca: as “corrotacionais” e as “contrarrotacionais”. As corrotacionais são aquelas que utilizam roscações que giram no mesmo sentido, enquanto que as contrarrotacionais utilizam roscações que giram em sentidos opostos. Entre as contrarrotacionais, existem as roscações tangenciais, que são aquelas que tangenciam suas extremidades entre si, e as entrelaçadas, que são aquelas que se entrelaçam entre si. A Figura 6 mostra alguns desses dispositivos.

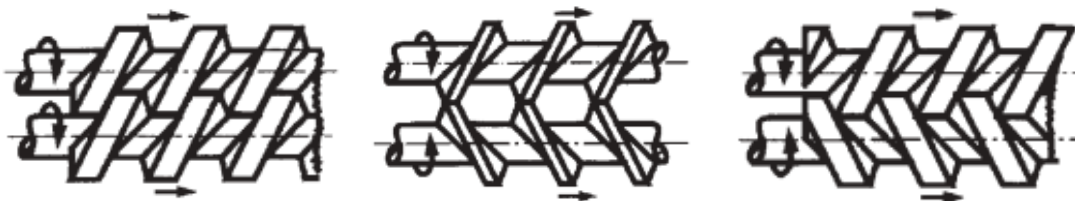


Figura 6 - Os três tipos dispositivos em extrusoras dupla rosca: (a) Roscações corrotacionais entrelaçadas, (b) Roscações contrarrotacionais tangenciais e (c) Roscações corrotacionais entrelaçadas. Fonte: Adaptado de TADMOR, GOGOS (2006).

As extrusoras dupla rosca têm a capacidade de gerar fluxo elongacional de maior intensidade que as de rosca simples, nas quais os fluxos que predominam são o de arraste e de contrapressão, produzindo assim uma mistura mais eficiente, pois intensifica a dispersão de partículas no desenvolvimento de, por exemplo, blendas poliméricas. A boa dispersão é atingida quando ocorre uma quebra eficiente de aglomerados em partículas menores.

Esse fluxo é gerado pelo fato de haver uma região de intercalação das roscas, onde boa parte do material polimérico fundido é dividida e transferida de uma rosca para a adjacente a esta. A intercalação dessas roscas permite que o material alterne de uma rosca para outra, fazendo com que este seja bombeado de maneira homogênea e contínua do que nas extrusoras de rosca simples (TADMOR, GOGOS, 2006).

Assim, através de uma extrusora dupla rosca, é possível obter partículas mais refinadas, mais bem dispersas e mais bem distribuídas na matriz polimérica da blenda a ser fabricada, mostrando que a rosca é um fator fundamental que influencia na morfologia final de blends poliméricos, em especial as imiscíveis.

A Figura 7 ilustra o processo de desenvolvimento da morfologia de uma mistura, que se inicia com a transformação de componentes na forma de grânulos (“pellets”) em folhas finas, sendo estas posteriormente quebradas em “gotas”. Essas gotas eventualmente podem juntar-se, formando gotas maiores, fenômeno esse conhecido como “coalescência”. Esse fenômeno geralmente ocorre quando as tensões interfaciais presentes entre os componentes da blenda são altas, levando a uma instabilidade na região, e conseqüentemente à separação de fases. Isso pode fazer com que as partículas da fase dispersa se unam e formem partículas maiores. Essa situação é característica de blends imiscíveis não compatibilizados (THOMAS et al., 2015).

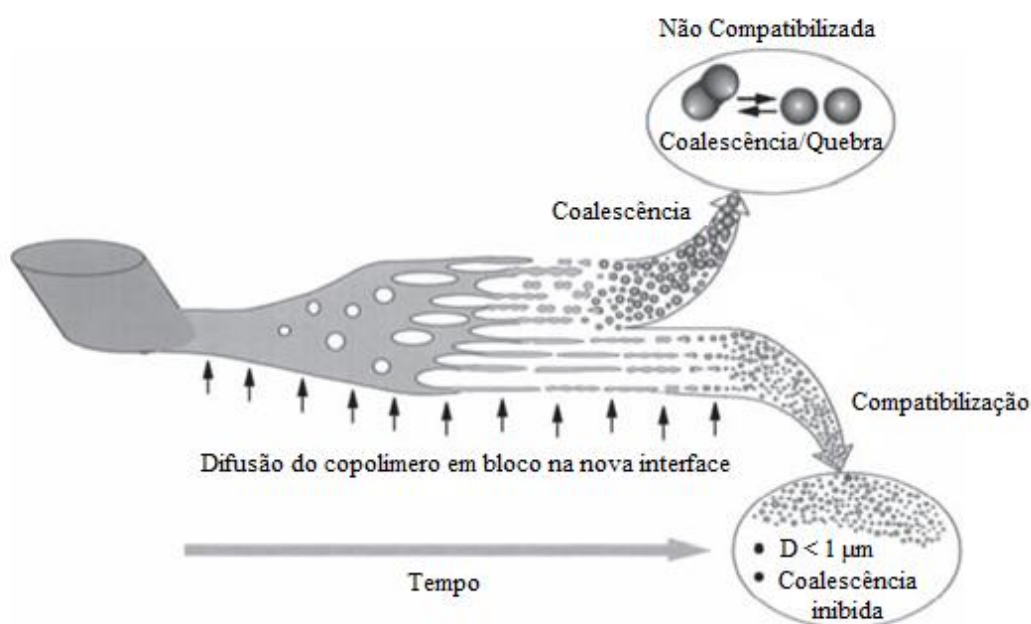


Figura 7 - Desenho esquemático mostrando um mecanismo de desenvolvimento da morfologia de blends poliméricos imiscíveis. Fonte: Adaptado para o português de HARRATS et al. (2006).

A tensão interfacial ( $\Gamma_{12}$ ) entre dois polímeros está relacionada com a capacidade de interação entre suas superfícies. Se o sistema for miscível, a tensão interfacial tende a zero, pois existe boa interação entre as superfícies dos dois polímeros. Uma boa interação é vista, por exemplo, entre dois polímeros que apresentam polaridades muito similares, resultando em um sistema miscível. Do contrário, se a tensão interfacial é muito alta, isso significa que a interação química entre os dois polímeros é muito fraca. (ROBESON, 2007).

Essa fraca interação tem consequência direta no tamanho das partículas da fase dispersa, pois as mesmas passam a interagir entre si e não com a fase matriz, podendo resultar na formação de partículas cada vez maiores por coalescência. O tamanho de partícula da fase dispersa em blendas poliméricas, portanto, tem relação direta com a tensão interfacial, i.e, quanto maiores essas tensões, maior é a tendência das partículas se unirem, e assim maiores são os diâmetros das partículas formadas, reduzindo a energia do sistema (ROBESON, 2007).

Um aumento na razão de viscosidade ( $\eta_d/\eta_m$ ) dificulta a quebra das partículas e a formação das gotas, mantendo assim as partículas em tamanhos grandes. A combinação desse fator com tensões interfaciais elevadas e razão de viscosidade diferente de 1 prejudicam a dispersão das partículas na matriz da blenda, podendo resultar na redução das propriedades mecânicas da mistura polimérica em questão (ROBESON, 2007).

De forma a estabilizar uma morfologia mais refinada, uma das maneiras é pelo uso de agentes compatibilizantes na região da interface, que são substâncias responsáveis por reduzir a tensão interfacial entre as fases da, inibindo a ocorrência da coalescência, e por consequência, a formação de partículas grandes, tornando a blenda mais estável (THOMAS et al., 2015).

Dependendo da composição dos dois componentes, pode ocorrer um processo de inversão de fases. Se a fase minoritária (em menor concentração em massa) amolecer primeiro, esta se torna temporariamente a matriz. A uma determinada temperatura, a fase majoritária atinge uma concentração no fundido o suficiente para envolver a fase minoritária, ocorrendo o que é chamado de “inversão de fases”, isto é, a fase minoritária, inicialmente matriz, torna-se a fase dispersa da blenda, enquanto que o componente de maior concentração torna-se a matriz. Do contrário, se a fase majoritária amolecer primeiro, esta se tornará a matriz e nessa circunstância, nenhuma inversão de

fase será observada (HARRATS et al., 2006). A Figura 8 ilustra o processo de inversão de fases.

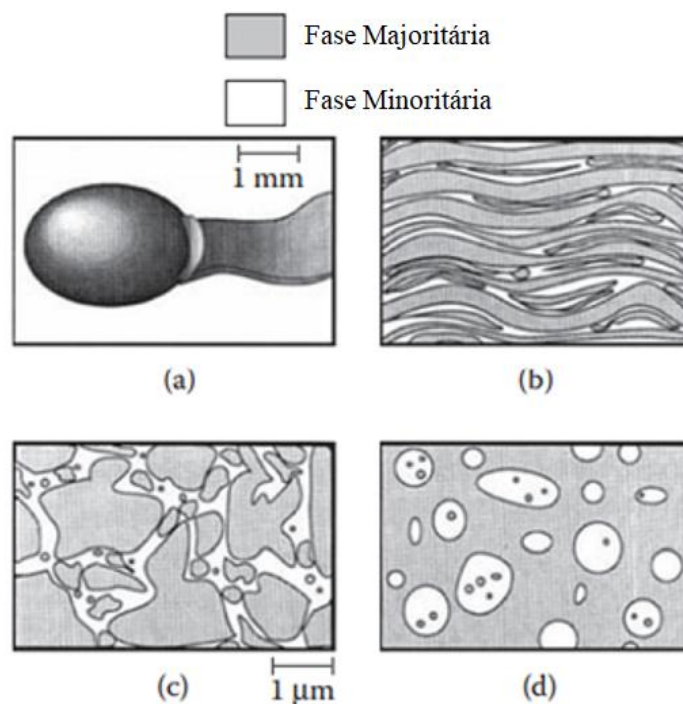


Figura 8 - Mecanismo de inversão de fases. (a) os grânulos são transformados em folhas finas. (b) as folhas finas da fase majoritária formam lamelas dentro da fase minoritária sendo depois (c) quebradas em pedaços irregulares. Isso começa a ocorrer também com a fase minoritária. (d) Esses pedaços começam a se unir (coalescência) e posteriormente envolver a fase minoritária, completando o mecanismo. Fonte: Adaptado para o português de HARRATS et al. (2006).

Assim, um parâmetro de processamento importante na definição da morfologia de uma blenda é a composição das fases, pois pode levar à inversão de fases, que ao ocorrer de maneira completa, pode elevar a concentração da fase dispersa, modificando assim a morfologia da blenda. E mesmo que não ocorra essa inversão de fases, a em massa da fase dispersa pode ser elevada através da coalescência, alterando também a morfologia da blenda. Usualmente, quanto maior o teor de fase minoritária maior será o tamanho da fase dispersa (HARRATS et al., 2006).

O mecanismo de inversão de fases pode ter como consequência a formação da morfologia co-contínua, que segundo Pötschke e Paul (2003) é um estágio intermediário no processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica. A morfologia co-contínua é caracterizada pela coexistência de pelo menos duas estruturas contínuas e interconectadas entre si ao longo de todo o volume da blenda polimérica, de forma que, em certas situações, seja difícil de distinguir a fase dispersa da matriz. As misturas de

morfologia co-contínuas têm diversas vantagens, como a presença de propriedades mecânicas sinérgicas, propriedades elétricas controladas e permeabilidade seletiva (HARRATS et al., 2006).

A formação dessa fase co-contínua em blendas imiscíveis depende de estudos acerca da previsão de início da inversão de fases, e com isso depende também de fatores como a composição presente (porcentagem em massa ou volume de cada um dos componentes), a tensão interfacial e a razão de viscosidade ( $\eta$ ). Esses estudos baseiam-se na tentativa de desenvolver, através de observações experimentais, modelos que prevejam quando a inversão de fases se inicia, de forma a tentar se determinar o momento em que há a formação da morfologia co-contínua. Isso evidencia o fato da morfologia co-contínua não ser estável, justamente por depender de diversos fatores.

Um desses estudos foi feito por Willemse et al (1998), que propôs um modelo baseado no mecanismo de desenvolvimento da morfologia de uma blenda imiscível proposto por Scott e Macosko (1995), mecanismo esse mostrado na Figura 9. O modelo baseou-se na suposição de que as partículas formadas após o amolecimento da fase dispersa são esticadas devido às forças de cisalhamento, sendo posteriormente quebradas, as quais se aglutinam posteriormente (coalescência).

Essas partículas, à medida que vão crescendo, vão fazendo com que a composição inicialmente majoritária forme estruturas na forma de laços, os quais acabam por se romperem, formando uma fase co-contínua na qual se torna difícil a distinção entre matriz e fase dispersa.

É nesse momento que ocorre a inversão de fases. Os laços quebrados tornam-se partículas esféricas dispersas na nova matriz, mostrando assim a relação entre o fenômeno da inversão de fases e a morfologia co-contínua como processos intermediários no desenvolvimento da morfologia de blendas poliméricas, tal como explicado por Pötschke e Paul (2003).

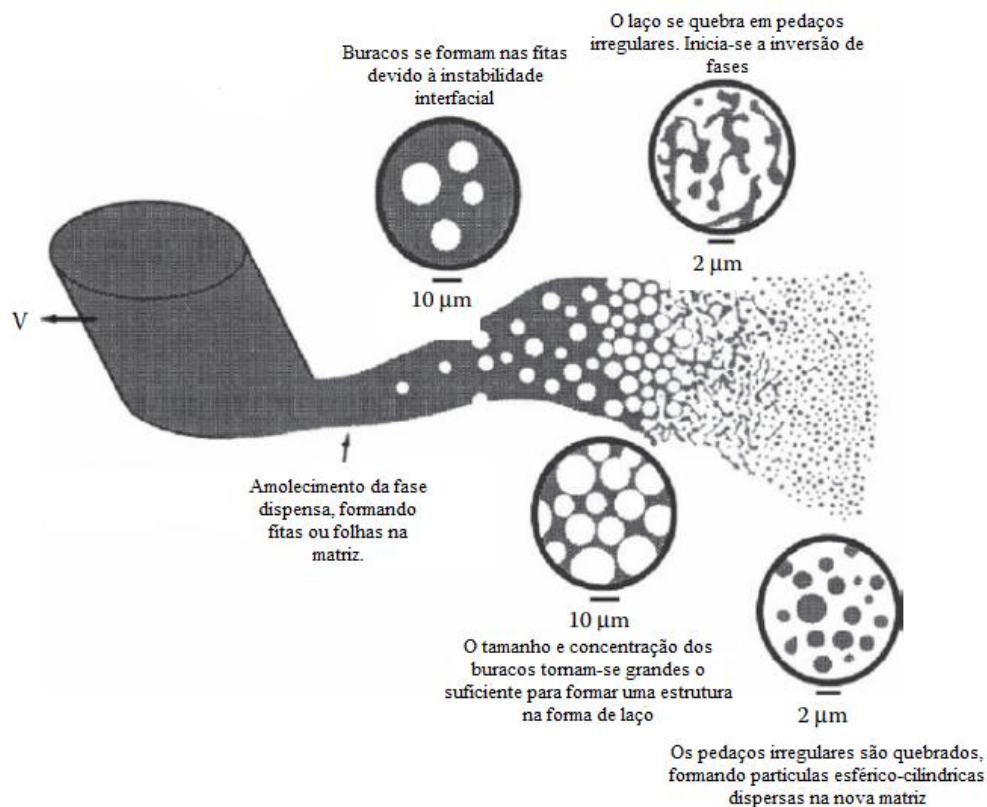


Figura 9 - Mecanismo de desenvolvimento da morfologia em blendas imiscíveis proposto por Scott e Macosko (1995). Fonte: Adaptado para o português de HARRATS et al. (2006).

A composição da blenda é o principal parâmetro estudado para investigar mudanças na morfologia. No entanto existem outros parâmetros que são estudados. Em geral, à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, o tamanho das partículas tende a diminuir.

Tong et. al (2010) estudaram o sistema Poli-(dimetil-siloxano) (PDMS)/ Poli-(iso-butileno) (PIB) com nanopartículas de nanosílica na proporção 90/10. Aplicando-se uma pré-taxa de  $20 \text{ s}^{-1}$  por 300 segundos, uma dispersão homogênea das partículas de PIB foi obtida. Quando a taxa de cisalhamento foi reduzida para  $0,05 \text{ s}^{-1}$ , sendo aplicada por 40 segundos, as partículas de PIB agregaram-se entre si e cresceram gradativamente. A Figura 10 ilustra essa mudança na morfologia em imagens de microscopia óptica.

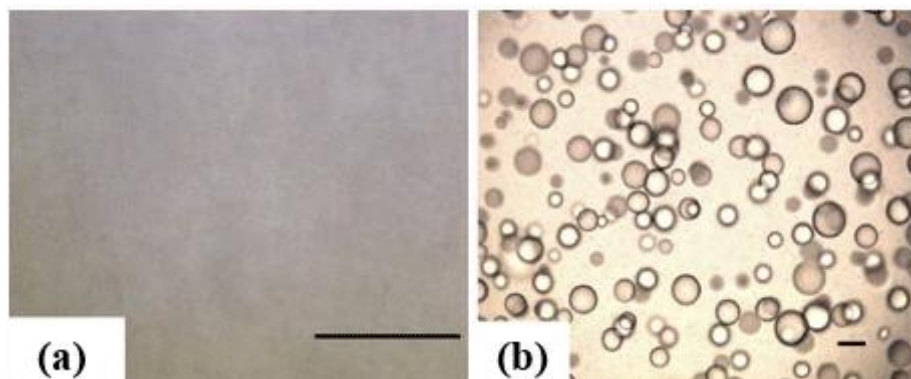


Figura 10 - Imagens ópticas da blenda PDMS/PIB (90/10): (a) aplicada a pré-taxa de  $20 \text{ s}^{-1}$  e (b) aplicada a taxa de  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . Fonte: Tong et. al (2010).

Xiang et. al (2021) também estudaram um sistema Poli-(dimetil-siloxano) (PDMS)/Poli-(iso-butileno) (PIB) na proporção 90/10, e constataram que, elevando a taxa de cisalhamento de  $0,05 \text{ s}^{-1}$  para  $0,5 \text{ s}^{-1}$ , o tamanho das partículas da fase dispersa diminuiu consideravelmente.

O tempo de mistura também tem influência na morfologia final da blenda. Thomas e Groeninckx (1999) estudaram a influência do tempo de mistura na morfologia final da blenda Nylon 6 /Borracha de Etileno Propileno (EPM), composição 30/70, preparada em um extrusora dupla rosca corrotacional, e constatou-se que, nos 3 minutos iniciais, houve uma diminuição significativa no tamanho das partículas, devido ao processo de quebra do material no estado fundido, processo esse que perdurou até os 10 minutos desde o início do teste.

Até os 15 minutos, não se observaram mudanças significativas nas partículas, devido ao estabelecimento rápido do equilíbrio entre a quebra e a coalescência das partículas. No entanto, acima desse tempo, as partículas começaram a crescer rapidamente. A Figura 11 ilustra a curva obtida de tamanho médio de partícula versus tempo de mistura.

Acima de 20 minutos de mistura, não houve registro de mais nenhuma mudança na morfologia da blenda, levando à conclusão de que um tamanho estável das partículas havia sido atingido. Ainda segundo Thomas e Groeninckx, tempos muito longos de mistura poderiam provocar a degradação do material.

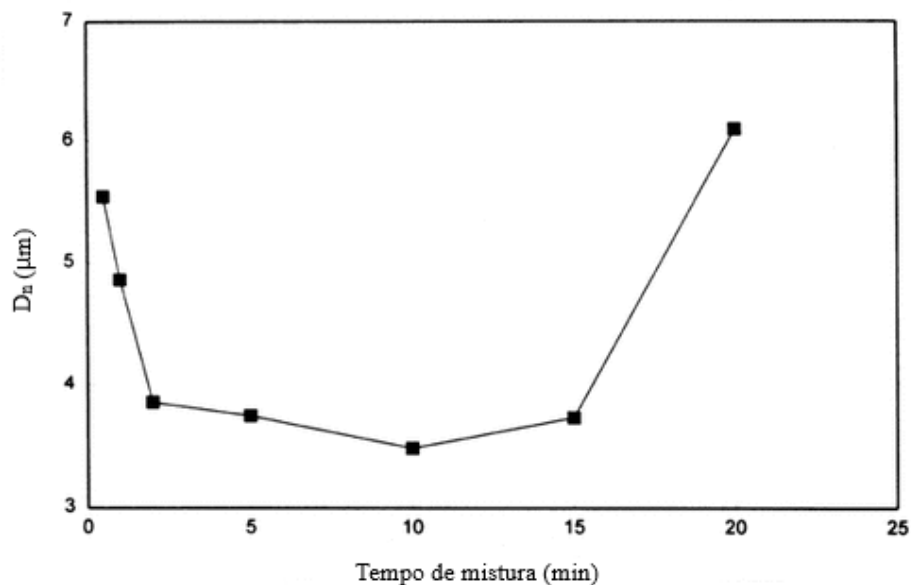


Figura 11 - Curva de tamanho médio das partículas de EPM em função do tempo de mistura. Fonte: Adaptado do português de Thomas e Groeninckx (1999).

A temperatura também tem forte influência na morfologia de blendas imiscíveis. No mesmo trabalho, Thomas e Groeninckx (1999) observaram uma diminuição no tamanho de partícula com o aumento da temperatura, porém a partir de 250°C, começaram a observar o efeito inverso. Isso porque, nessa temperatura, é provável que a viscosidade da matriz polimérica tenha sofrido uma queda significativa, dificultando a quebra das partículas por parte das forças cisalhantes, além da possibilidade de se criar uma incompatibilidade entre os dois polímeros em razão da diferença de viscosidades estabelecida. Esses dois fatores poderiam ter contribuído para o aumento no tamanho das partículas.

A Figura 12 mostra a relação estabelecida entre a temperatura e o tamanho médio das partículas.

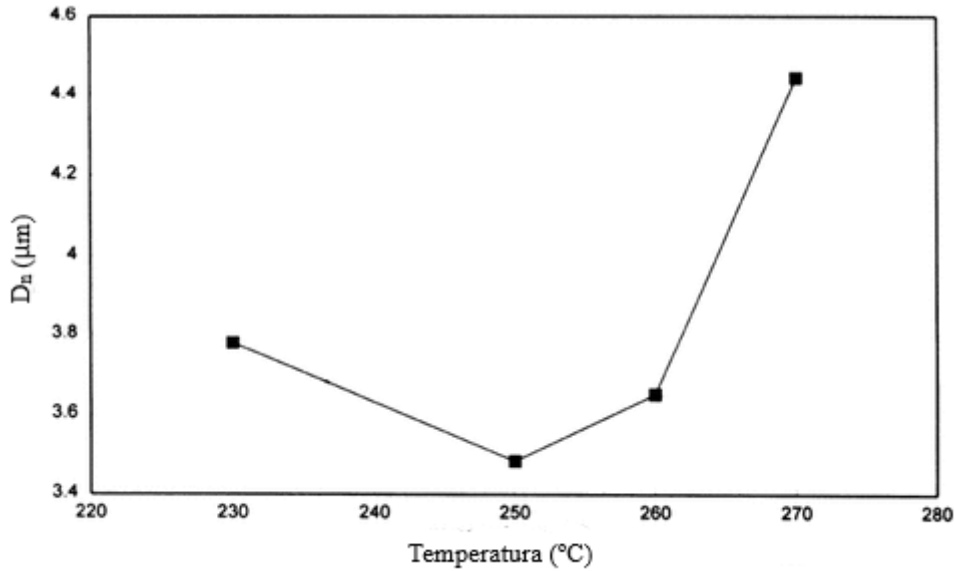


Figura 12 - Curva de tamanho médio das partículas de EPM em função da temperatura. Fonte: Adaptado do português de Thomas e Groeninckx (1999).

Assim, é difícil de fazer generalizações acerca do efeito da temperatura, pois dependendo dos componentes utilizados, a mesma pode levar tanto ao aumento quanto à diminuição do tamanho das partículas, ou apenas à diminuição do tamanho, e vice versa.

No caso do tipo de mistura (via extrusoras dupla rosca, misturadores de lote, entre outros equipamentos), as morfologias atingidas são similares, não sendo dessa forma um parâmetro determinante.

### 3.2.2 Parâmetros reológicos (Razão de viscosidade)

Um dos parâmetros reológicos mais importantes, se não o mais decisivo para a morfologia final de uma blenda polimérica imiscível é a Razão de Viscosidade  $p$ , que é definida segundo a Equação (3):

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3)$$

Onde  $\eta_d$  e  $\eta_m$  são, respectivamente, a viscosidade da fase dispersa e a viscosidade da matriz. A razão de viscosidade pode ser relacionada com número de capilaridade ( $C_d$ ) no estudo do processo de deformação e quebra das gotas dispersas na matriz durante o processamento de uma blenda imiscível. Essa relação foi descrita por

Wu (1987) através da Equação (4), na qual  $C_a$  é definida como sendo a razão entre as tensões hidrodinâmicas aplicadas às gotas, responsáveis por deformá-las, e a tensão interfacial responsável por preservar a forma esférica dessas gotas. (THOMAS et. al, 2015).

$$C_a = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d}{\Gamma_{12}} \quad (4)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula dispersa,  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento e  $\Gamma_{12}$  é a tensão interfacial entre os dois componentes. Wu também definiu uma relação entre o número de capilaridade crítico ( $C_{aCR}$ ) e a razão de viscosidade  $p$  para prever a quebra das partículas, através da Equação (5).

$$2C_{aCR} = p^{\pm 0,84} \quad (5)$$

Segundo Wu, para  $p > 1$ , tem-se  $p$  elevado ao fator “+0,84”, enquanto que para  $p < 1$ , tem-se  $p$  elevado ao fator “-0,84”. Existe um valor crítico de capilaridade ( $C_{aCR}$ ), abaixo do qual as gotas mantêm a forma esférica, enquanto que acima desse valor as partículas ficam submetidas a tensões hidrodinâmicas muito altas, o suficiente para que as formas estáveis não persistam, levando a uma deformação e posterior quebra dessas partículas, formando as gotas de menor tamanho (HARRATS et al., 2006). À medida que o tamanho dessas gotas diminui, a tensão interfacial aumenta, pois a gotas estão deixando de ter um formato esférico estável, a tal ponto que essa tensão anula a tensão hidrodinâmica responsável por deformar as partículas (THOMAS et al., 2015).

A Figura 13 mostra a relação entre o número de capilaridade ( $C_a$ ) e a razão de viscosidade ( $p$ ) em sistemas newtonianos, mas que de forma geral ajuda a explicar o que ocorre nas blendas (THOMAS et al., 2015).

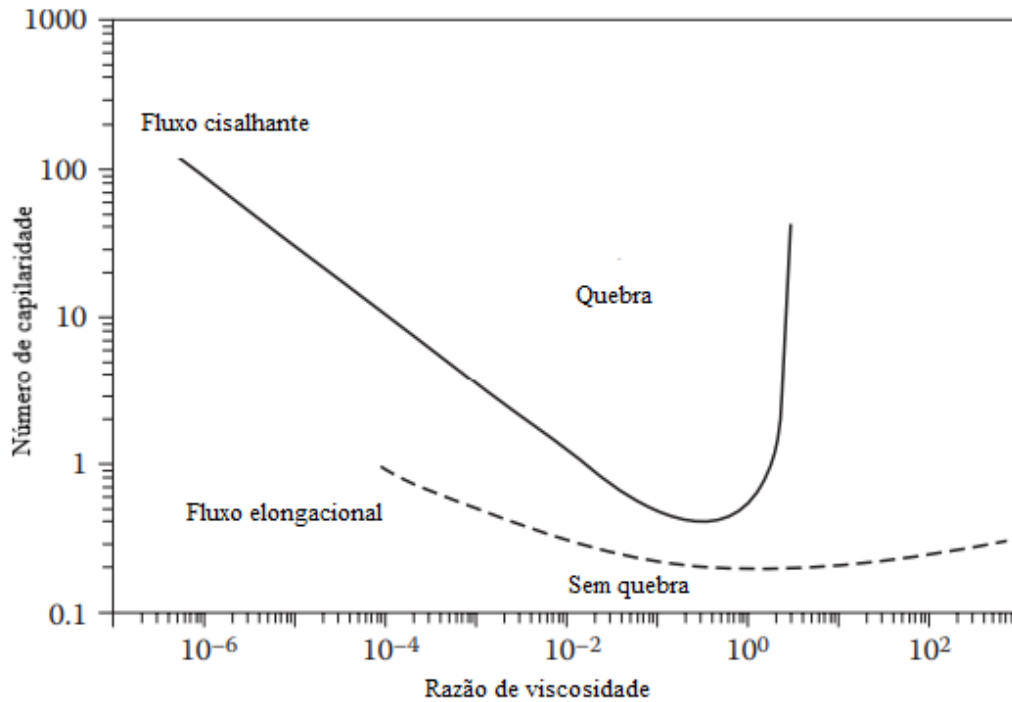


Figura 13 - Curva de dependência de gotas da fase dispersa em da razão de viscosidade. Fonte: Adaptado para o português de HARRATS et al (2006).

É possível notar que, em fluxo cisalhante, para uma razão de viscosidade maior que 4, não ocorre mais a quebra das partículas por fluxo cisalhante, visto que a fase dispersa apresenta uma viscosidade bem maior que a matriz, impedindo o movimento e alongamento das gotas. Com isso, a tensão hidrodinâmica necessária para provocar a quebra dessas gotas (ou seja, para atingir o valor de  $C_{aCR}$ ) tenderia ao infinito (THOMAS et al., 2015).

Para razões de viscosidade próximas de 1, nota-se que o número de capilaridade atinge o seu valor mínimo, de tal modo que as tensões interfaciais superam ou se igualam às tensões hidrodinâmicas, mantendo as partículas na forma esférica e com diâmetros os menores possíveis (HARRATS et al., 2006).

Em outras palavras, uma razão de viscosidade próxima de 1 acarreta numa estabilidade na morfologia das partículas da fase dispersa, pois elas se mantêm na forma esférica e com energia superficial baixa e controlada.

No caso do fluxo elongacional, a Figura 16 mostra um comportamento diferente do número de capilaridade do observado no fluxo cisalhante. Em blendas produzidas em extrusoras dupla rosca, o fluxo elongacional permite a boa dispersão das partículas em uma faixa mais abrangente de razão de viscosidade, em especial para  $p \gg 1$ , e dessa

forma não se restringindo apenas à razões de viscosidade próximas de 1 (HARRATS et al., 2006). Isso porque no fluxo elongacional, é possível obter números de capilaridade mais baixos do que no fluxo cisalhante, na faixa de 0,2, o que significa que as tensões interfaciais superam ainda mais as tensões hidrodinâmicas, favorecendo ainda mais a manutenção do formato esférico das partículas, permitindo que a dispersão das mesmas ocorra para razões de viscosidade diferentes de 1.

Partículas menores podem ser obtidas por quebra no regime de fluxo elongacional, pois com os valores de número de capilaridade muito mais baixos, as tensões hidrodinâmicas impostas nesse tipo de fluxo são menores, o que facilita a manutenção do formato esférico das partículas em confirmando assim uma dispersão mais eficiente do que se obtém no regime de fluxo cisalhante.

A relação entre o número de capilaridade e a razão de viscosidade mostra também a influência desta no tamanho das partículas dispersas, tendo por consequência um impacto significativo na morfologia final das blendas poliméricas imiscíveis. Wu (1987) estudou essa relação em algumas blendas de nylon 66 e poli(tereftalato de etileno) (PET) como matrizes e a borracha de etileno - propileno (EPR) como sendo a fase dispersa (ROBESON, 2007). Os resultados obtidos nesse estudo podem ser vistos na Figura 14.

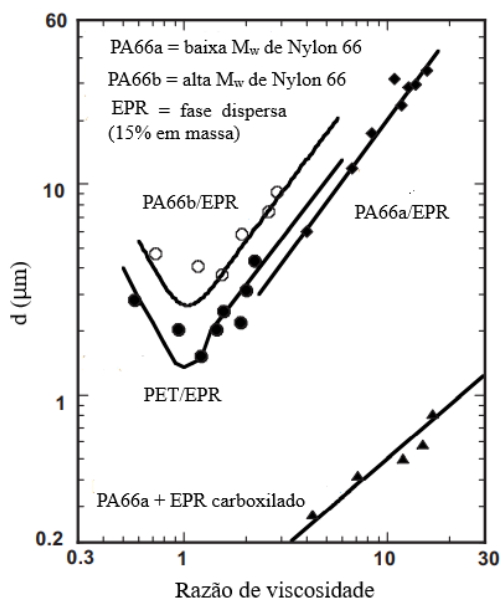


Figura 14 - Tamanho médio de partícula ( $d$ ) em função da razão de viscosidade para os sistemas PET/EPR, PA66/EPR e PA66/EPR carboxilado (compatibilizante). Fonte: Adaptado para o português de Wu (1987).

É possível observar que em todos os sistemas estudados, com exceção do sistema PA66/EPM carboxilado, as curvas têm comportamentos similares ao observado na relação entre o número de capilaridade e razão de viscosidade (Figura 13), ou seja, os menores diâmetros de partícula dispersa são obtidos na região de razão de viscosidade igual a 1, quando as viscosidades da matriz e da fase matriz se igualam. No caso específico do sistema PA66/EPM carboxilado, os grupos carboxílicos presentes provavelmente reagem com grupamentos terminais  $\text{NH}_2$  do polímero nylon 66, produzindo um copolímero concentrado na interface que fazem com que as tensões interfaciais diminuam. E com isso, ocorre uma redução drástica no tamanho das partículas dispersas (ROBESON, 2007).

### 3.3 Reologia

#### 3.3.1 Conceitos básicos

O conceito de Reologia pode ser compreendido analisando a origem da palavra. O termo é uma junção de duas palavras de origem grega: *rheo* (movimento) e *logos* (estudo). Portanto seria o estudo do movimento no contexto geral. No caso dos materiais, a Reologia é o estudo do fluxo e da deformação de um corpo (pode ser um sólido, líquido ou gás) submetido à tensões (SCHRAMM, 2005).

No estudo reológico de materiais em geral, estes podem ser divididos em três grupos:

a) materiais viscosos – aqueles que, quando submetidos a uma tensão ou deformação externa, dissipam toda a energia oriunda desse esforço externo, deformando de maneira irreversível;

b) materiais elásticos - aqueles que, quando submetidos a uma tensão ou deformação externa, armazenam toda a energia oriunda desse esforço externo;

c) materiais viscoelásticos – constituem a maioria dos materiais. Quando são submetidos a uma tensão ou deformação externa, dissipam uma parcela da energia oriunda desse esforço externo, enquanto que a outra parcela é armazenada (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

Os materiais poliméricos são classificados como viscoelásticos, pois apresentam ao mesmo tempo características de materiais elásticos e viscosos. Tal propriedade é conhecida como viscoelasticidade, sendo particular de materiais com elevado peso molecular, como é o caso dos polímeros (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

A viscoelasticidade pode ser evidenciada nos efeitos que a mesma causa em determinadas situações. Dentre essas situações, podemos citar o “efeito Weissenberg”, exemplificado na Figura 15.

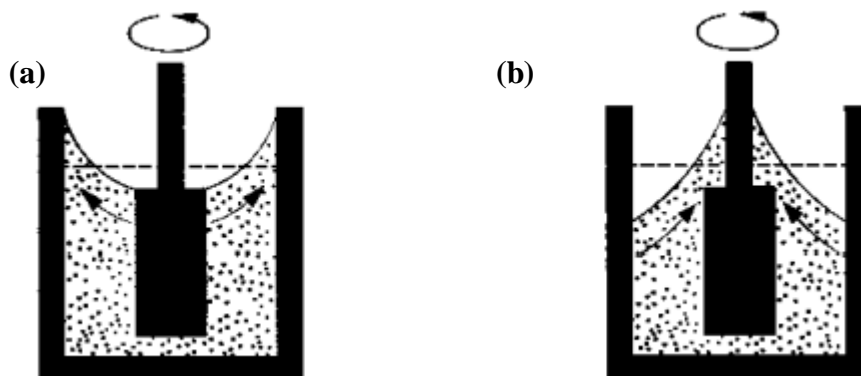


Figura 15 - Efeito Weissenberg: (a) Em um fluido newtoniano, (b) Em um polímero viscoelástico. Fonte: SCHRAMM (2005).

Na situação Figura 15(a), o fluido é completamente repellido pela força centrífuga produzida pela haste giratória, fazendo com que o mesmo seja “forçado” para baixo. Na situação Figura 15(b), quando a haste gira, as cadeias do polímero tendem a se orientar na direção da mesma. Como existe a tendência de parte dessas cadeias retornarem ao estado de equilíbrio (configurações aleatórias), as mesmas passam a exercer uma tensão sobre a haste, promovendo o aparecimento de tensões normais que levam o polímero a subir na haste, num movimento de “vórtice” para cima (BRETAS, D’ÁVILA, 2005).

Existem outros efeitos viscoelásticos, como o Inchamento do Extrudado (IE), que ocorre quando um polímero é deformado entre as paredes de uma matriz, e devido ao comportamento elasto-plástico presente, parte dessa deformação é recuperada ainda dentro da matriz (recuperação elástica), porém outra parte dessa deformação só é recuperada fora da matriz. O efeito está esquematizado na Figura 16.

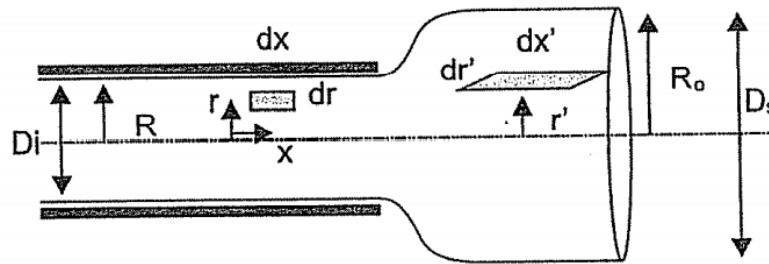


Figura 16 - Efeito do Inchamento do Extrudado em polímeros. O diâmetro do extrudado ( $D_s$ ) é maior que o diâmetro da matriz ( $D_i$ ), pois as cadeias desorientam-se quando o material sai da matriz, provocando o aumento no diâmetro. Fonte: MANRICH (2013).

Quando um determinado material é submetido a alguma tensão ou deformação, é possível determinar um fator de tempo (SCHRAMM, 2005) denominado tempo de relaxação ( $\lambda_T$ ), que é a medida do tempo necessário para que as moléculas de um material se movimentem de tal forma a buscarem a sua conformação aleatória de equilíbrio (BRETAS, D'ÁVILA, 2005). A relação entre  $\lambda_T$  e o tempo  $t$  de aplicação de uma tensão ou deformação é o “número de Deborah”, expressado de acordo com a Equação (6):

$$De = \frac{\lambda_T}{t} \quad (6)$$

Esse número permite classificar os materiais em sólidos elásticos, fluidos viscosos e fluidos viscoelásticos: para  $t < \lambda_T$ , o material não tem tempo suficiente para se deformar permanentemente, e assim sempre voltará a sua configuração de equilíbrio. Esse comportamento é típico dos sólidos elásticos, que podem apresentar valores de  $De$  tendendo para o infinito. Para  $t > \lambda_T$ , o material não terá tempo suficiente para voltar a sua configuração de equilíbrio, e assim sofrerá deformação permanente quando submetido a uma tensão, por exemplo. Esse comportamento é típico dos fluidos viscosos, que apresentam valores de  $De$  mais próximo de zero.

Os polímeros, que são classificados como materiais viscoelásticos, apresentam um número de Deborah intermediário, isto é,  $0 < De < \infty$ . (BRETAS, D'ÁVILA, 2005). Um número de Deborah alto define materiais com comportamento mais próximo dos

sólidos, enquanto que um número de Deborah mais baixo define materiais com comportamento mais próximo dos líquidos (SCHRAMM, 2005).

Quando se faz um estudo reológico de um determinado material, por exemplo, um polímero, dois parâmetros são fundamentais: a taxa de cisalhamento e a viscosidade.

O material se deforma devido à aplicação de alguma tensão, nesse caso de uma tensão de cisalhamento  $\tau$ . A frequência com que as moléculas de um material sofrem essa deformação por cisalhamento ( $d\gamma$ ) dentro de um intervalo de tempo  $dt$  é denominada taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), como é mostrado na Equação (7) (MANRICH, 2013).

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (7)$$

A taxa de cisalhamento também pode ser medida como função variação da velocidade das cadeias poliméricas ( $dv$ ) em relação à distância entre essas cadeias ( $dy$ ) (Equação 8) (MANRICH, 2013).

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (8)$$

A viscosidade ( $\eta$ ), por sua vez, é a medida da resistência ao fluxo do material, em outras palavras, mede a dificuldade com que um material flui ou escoar. Quanto maior for o valor da viscosidade, maior é a resistência desse material ao fluxo, e diz-se que o mesmo é muito “viscoso”. Esse parâmetro é calculado através de relações entre a tensão de cisalhamento aplicada e as taxas de deformação produzidas em razão da aplicação dessa tensão (BRETAS, D’ÁVILA, 2005).

No que diz respeito à viscosidade, os fluidos (fundidos ou não) podem ser classificados como Newtonianos ou não-Newtonianos. Os fluidos Newtonianos são aqueles cuja viscosidade se mantém constante mesmo com mudanças nas tensões ou deformações aplicadas. Eles seguem a equação constitutiva de Newton (Equação 9) (MANRICH, 2013). A Figura 17 mostra as curvas representativas do comportamento de fluidos newtonianos.

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (9)$$

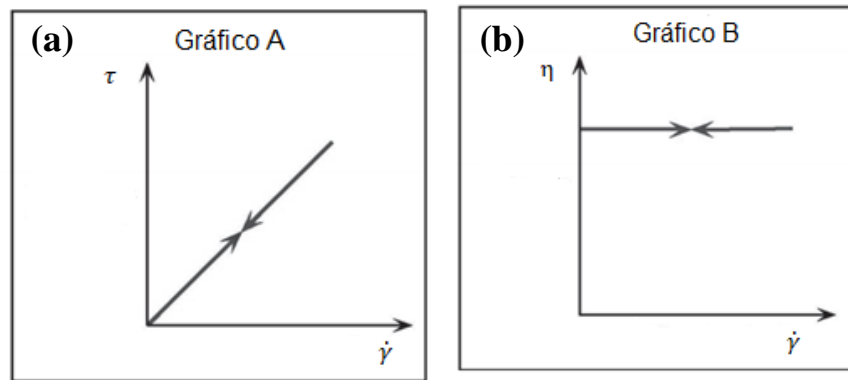


Figura 17 - Curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (Gráfico A) e de viscosidade versus taxa de cisalhamento (Gráfico B). Fonte: Adaptado para o português de AMETECK BROOKFIELD (2017).

O gráfico A (Figura 17a) ilustra que a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento são grandezas diretamente proporcionais, e assim a curva resultante é uma reta com inclinação constante. O gráfico B (Figura 17b) ilustra que, independentemente da taxa de cisalhamento aplicada, a viscosidade de fluidos newtonianos se mantém constante (AMETECK BROOKFIELD, 2017).

Os fluidos não-Newtonianos, por sua vez, são aqueles cuja viscosidade varia com mudanças nas tensões ou deformações aplicadas. Esse é o caso dos polímeros fundidos e em solução, cujos comportamentos reológicos podem ser compreendidos usando a Lei das Potências (Equação 10).

$$\eta = \eta_0 \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (10)$$

onde  $n$  é denominado “fator de potência”, que mede a “pseudoplasticidade” de um material, ou seja, é a medida do quanto o mesmo está distante do comportamento newtoniano. A Lei das Potências é uma equação constitutiva simplificada que descreve o comportamento de fluidos viscosos. Em termos de processamento de polímeros, trata-se de uma simplificação aceitável, pois são predominantes os efeitos viscosos dos materiais poliméricos (BRETAS, D’ÁVILA, 2005).

Na Figura 18 é possível observar os intervalos típicos de taxa de cisalhamento para os seguintes processos: moldagem por compressão (COMP) calandragem, (CAL), extrusão (EXT) e moldagem por injeção (INJ). É importante ressaltar que a Lei das Potências somente é válida para valores de viscosidade entre  $\eta_0$  (baixas taxas de

cisalhamento) e  $\eta_{\infty}$  (altas taxas de cisalhamento), pois essas regiões são os chamados “platôs newtonianos”, nos quais a Lei de Newton é válida (BRETAS, D’ÁVILA, 2005).

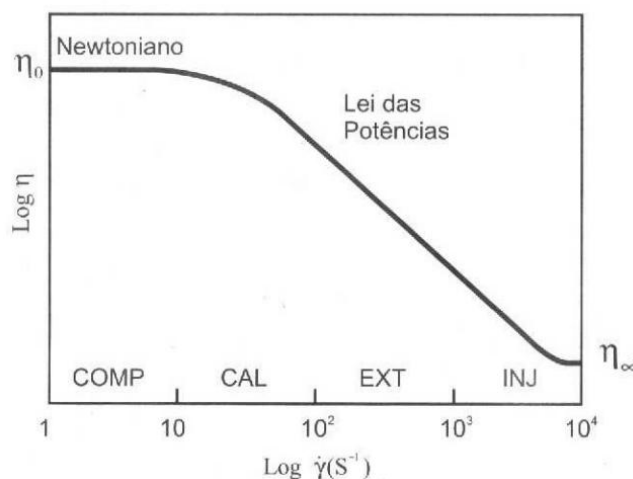


Figura 18 - Curva típica de  $\log \eta$  versus  $\log \dot{\gamma}$  para um polímero fundido a uma dada temperatura.  
Fonte: BRETAS, D’ÁVILA (2005).

A região entre os platôs newtonianos descreve o comportamento típico dos fluidos “pseudoplásticos”, os quais apresentam fatores de potência  $n < 1$ . Quanto mais próximo de 0, maior é a pseudoplasticidade do fluido. Os polímeros fundidos apresentam, na sua maioria, comportamento pseudoplástico: quando submetidos a deformações por cisalhamento, as cadeias poliméricas tendem a se orientar, de modo a facilitar o fluxo das mesmas, diminuindo assim a viscosidade. Se as taxas de deformação (ou cisalhamento) forem muito baixas, as cadeias tendem a se manter enoveladas, dificultando o fluxo das mesmas, mantendo assim a viscosidade a valores elevados (BRETAS, D’ÁVILA, 2005). A Figura 19 ilustra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em fluidos pseudoplásticos.

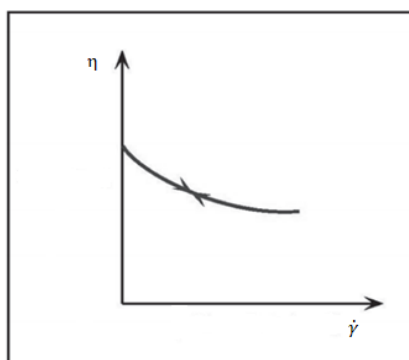


Figura 19 - Curva de viscosidade ( $\eta$ ) versus taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) de fluidos pseudoplásticos.  
Fonte: Adaptado de AMETECK BROOKFIELD (2017).

### 3.3.2 Metodologias de cálculo das propriedades reológicas

Uma das maneiras mais comuns de se avaliar as propriedades reológicas de materiais poliméricos é utilizando equipamentos denominados reômetros. Nestes, as propriedades são medidas através da aplicação mecânica de tensões ou taxas de cisalhamento (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

#### 3.3.2.1 Reometria Capilar

Um dos equipamentos mais utilizados para se medir propriedades reológicas é o Reômetro Capilar. Ele consiste basicamente de um reservatório (denominado “barril”) onde o polímero é inserido, e um capilar, um tubo de raio pequeno por onde o polímero flui no estado fundido. Dentro do barril existe um sistema de aquecimento que faz com que o material seja fundido, permitindo o seu fluxo pelo capilar. A Figura 20 ilustra o equipamento.

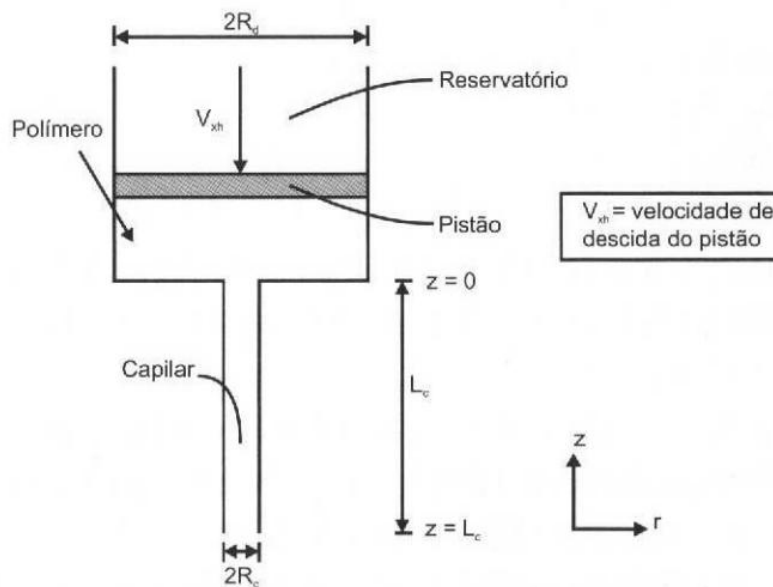


Figura 20 - Desenho esquemático de um reômetro capilar. Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

O fluxo que ocorre dentro de um capilar é do tipo “fluxo de pressão” em regime permanente de cisalhamento, no qual o fluido escoou devido a um gradiente de pressão ( $\Delta P$ ) imposto à geometria do capilar em questão. As Figuras 21 e 22 mostram os perfis de velocidade e de taxa de cisalhamento de fluidos newtonianos e de fluidos não-newtonianos com fator  $n = 0,7$ .

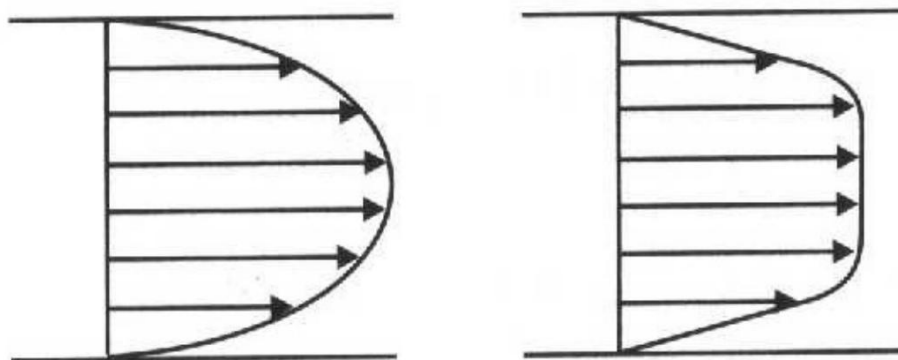


Figura 21 - Perfis de velocidade (a) de um fluido newtoniano e (b) de um fluido da Lei das Potências, com  $n = 0,7$ . Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

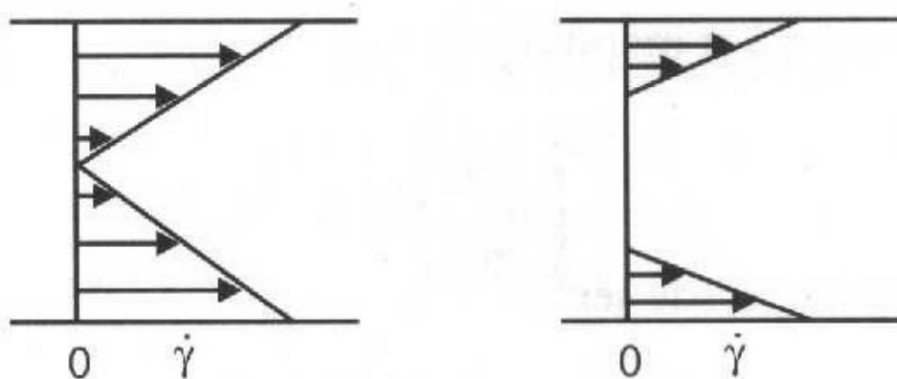


Figura 22 - Perfis de taxa de cisalhamento (a) de um fluido newtoniano e (b) de um fluido da Lei das Potências, com  $n = 0,7$ . Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

O fluido dentro do barril é empurrado devido à ação de um pistão para dentro do capilar de raio  $R_c$  e comprimento  $L_c$ . Em capilares, pode-se considerar que  $L_c \gg R_c$  e assim, o fluxo do material encontra-se em regime permanente. Com isso, a tensão  $\tau_w$  na parede do capilar pode ser dada pela Equação (11):

$$\tau_w = \frac{\Delta P R_c}{2L_c} \quad (11)$$

Para fluidos newtonianos, cujo perfil de velocidades é totalmente parabólico, a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_w$  na parede do capilar é dada pela Equação (12):

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{4Q}{\pi R_c^3} \right) \quad (12)$$

onde  $Q$  é a vazão média do fluido dentro de um capilar. Se o fluido for não-newtoniano e seguir a Lei das Potências, a taxa de cisalhamento na parede será expressa pela Equação (13):

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3}\right) \quad (13)$$

Assim, a equação que descreve o comportamento reológico de um fluido de potências em um capilar é dada pela Equação (14):

$$\frac{\Delta P R_c}{2L_c} = m \left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3}\right)^n \quad (14)$$

O valor da viscosidade  $\eta$  é obtido da seguinte maneira: primeiro, constrói-se uma curva de  $\log \tau_w$  versus  $\log \dot{\gamma}_w$ , e caso a curva resultante seja uma reta, calcula-se a sua inclinação (ou seja, o valor de  $m$ ). Se  $n = 1$ , o fluido então é newtoniano, e com isso a viscosidade é obtida fazendo a razão entre  $\tau_w$  e  $\dot{\gamma}_w$ . Caso  $n < 1$  ou  $n > 1$ , o valor de  $\dot{\gamma}_w$  é obtido a partir da Equação (13), e em seguida se calcula a razão entre  $\tau_w$  e  $\dot{\gamma}_w$  para obter a viscosidade.

No entanto, existem fluidos não-newtonianos que não seguem a Lei das Potências, não sendo possível utilizar as equações (11) a (14) de forma direta. Para calcular a viscosidade nessa situação, é necessário obter um grande volume de dados de pressão ( $\Delta P$ ) em função da vazão ( $Q$ ), comprimento do capilar ( $L_c$ ) e raio do capilar ( $R_c$ ). Para cada valor de  $Q$  e  $L_c$  obtém-se a taxa de cisalhamento, expressa pela Equação (15):

$$\dot{\gamma}_{w,corrigida} = \left(\frac{3+b}{4}\right) \left(\frac{4Q}{\pi R_c^3}\right) \quad (15)$$

onde o termo  $\left(\frac{3+b}{4}\right)$  é denominado de “correção de Rabinowisch”, que expressa o desvio do comportamento Newtoniano, porém considerando que o fluido não siga a Lei das Potências. A Equação (15), portanto, é denominada “Equação de Rabinowisch”.

Caso “b” seja igual a  $1/n$ , o material segue a Lei das Potências, retornando-se à Equação (16). O fator “b” é calculado a partir pela Equação (16):

$$b = d \ln \left( \frac{4Q}{\pi R_c} \right) / d \ln \left( \frac{\Delta P R_c}{2L_c} \right) \quad (16)$$

Assim, o fator “b” é calculado determinando-se a derivada da curva de  $\ln \left( \frac{4Q}{\pi R_c} \right)$  versus  $\ln \left( \frac{\Delta P R_c}{2L_c} \right)$ . Com o valor de “b” para cada valor de Q e  $\Delta P$ , calcula-se o valor de  $\dot{\gamma}_{w, corrigida}$  para cada valor de “b”.

Os dados obtidos por reometria capilar necessitam também de correções relativas aos efeitos na entrada e saída do capilar. (SCHRAMM, 2005). Eles são considerados principalmente no caso dos polímeros fundidos, que são materiais viscoelásticos e de elevada massa molar, e assim apresentam vórtices na entrada do capilar por conta de seu comportamento parcialmente elástico. Diante desses fatores, ocorre uma queda de pressão logo na entrada do capilar, como pode ser visto na Figura 23, em comparação com os fluidos newtonianos. Na entrada do capilar ( $z = 0$ ) é possível notar que ocorre uma queda na pressão em relação à pressão inicial  $P_B$  em polímeros fundidos por conta dos efeitos não-Newtonianos. Isso influencia diretamente no cálculo de  $\tau_w$  (BRETAS, D’ÁVILA, 2005).

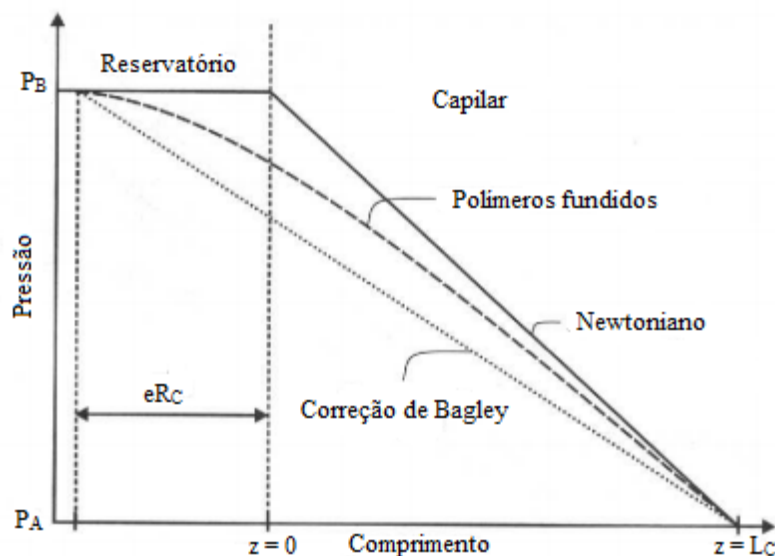


Figura 23 - Pressão através de um capilar. Fonte: BRETAS, D’ÁVILA (2005).

Assim, para corrigir o  $\Delta P$ , deve-se calcular o comprimento necessário para que se obtenha um fluxo plenamente desenvolvido, ou seja, sem a ocorrência de efeitos viscoelásticos. Para isso, o capilar deveria ter um comprimento ( $L_c + eR_c$ ), onde  $eR_c$  é o fator necessário para a obtenção do fluxo plenamente desenvolvido. Assim, o valor de  $\tau_w$  pode ser calculado a partir da Equação (17).

$$\tau_{w\text{corrigida}} = \frac{\Delta P R_c}{2(L_c + eR_c)} \quad (17)$$

Esse cálculo é conhecido como “Correção de Bagley”. Para o cálculo de “e”, devem-se utilizar vários capilares de diâmetro  $2R_c$  próximos, mas com comprimentos  $L_c$  diferentes. Assim, obtém-se gráficos de  $\Delta P$  em função de  $L_c/R_c$  para um a mesma taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}_w$ , como os vistos na Figura 24. Deve-se fazer a extrapolação da curva para garantir que a mesma esteja reta, principalmente para valores pequenos de  $L_c/R_c$  em que a reta. A extrapolação das retas obtidas deve ir até a pressão igual a zero. A intersecção dessas retas com o eixo horizontal corresponde ao valor de “e” (BRETAS, D’ÁVILA, 2005).

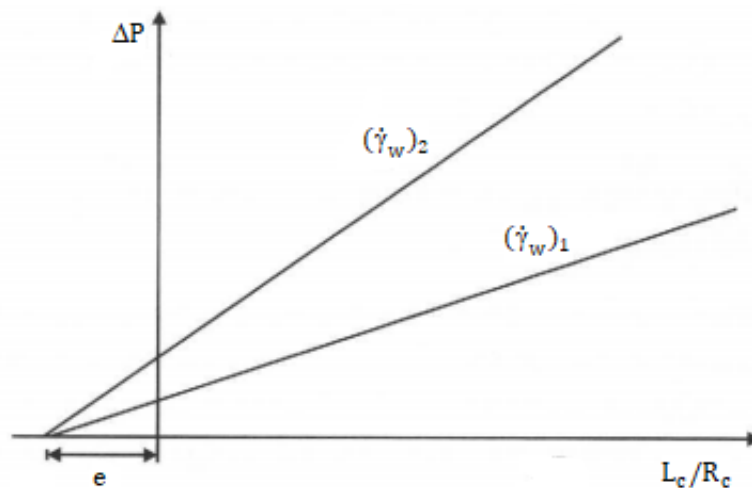


Figura 24 - Gráfico para determinação da correção de Bagley. Fonte: BRETAS, D’ÁVILA (2005).

A correção de Bagley somente é válida para valores de  $L_c/R_c < 10$ , pois acima disso o valor de “e” torna-se “desprezível”. Isso porque se o comprimento do capilar for muito maior que o raio do mesmo, o efeito redução da pressão na entrada do capilar é

cada vez menor, a tal ponto de deixar de influenciar nos valores de  $\tau_w$  e consequentemente de  $\eta$ .

Antes de fazer todos esses cálculos para a determinação da viscosidade, é preciso também eliminar o efeito do atrito do barril, isto é, o efeito da força de atrito entre o barril e o pistão. Para isso, realiza-se um primeiro ensaio com o barril vazio (sem o material), de modo a medir a força de atrito para diferentes velocidades de descida do pistão ( $V_{xh}$ ). Em seguida, realiza-se o ensaio normalmente, com o material inserido, nas mesmas velocidades aplicadas no ensaio sem o material. As forças calculadas nesse segundo ensaio são subtraídas das forças obtidas no ensaio sem o material, nas suas respectivas velocidades de descida do pistão (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

Assim, calculam-se a tensão de cisalhamento ( $\tau_w$ ) e a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}_w$ ) através das Equações (18) e (19):

$$\tau_w = \left( \frac{F}{D^2 d \pi} \right) \left( \frac{D_c}{L_c} \right) \quad (18)$$

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{2}{15} \right) V_{xh} \left( \frac{D^2 d}{D^3 c} \right) \quad (19)$$

onde:

F = Força exercida pelo material no pistão (Kgf);

$D_d$  = Diâmetro do barril (cm);

$D_c$  = Diâmetro do capilar (cm);

$V_{xh}$  = Velocidade de descida do pistão (cm/min)

Após efetuar a correção do atrito do barril, a determinação da viscosidade se faz de acordo com a característica reológica do material. No caso dos polímeros fundidos, são utilizadas as Equações (13) e (14) se o material segue a Lei das Potências, ou as Equações (15) e (16) se o material não segue a Lei das Potências (correção de Rabinowisch). Para os polímeros fundidos, a correção de Bagley também deve ser feita de modo considerar os efeitos viscoelásticos na entrada do capilar, usando a Equação (20).

Para o cálculo de  $\eta$ , deve-se construir uma “curva de fluxo”, que fornece uma indicação da natureza do fluido, de forma a confirmar as previsões feitas anteriormente. Exemplos de curvas de fluxo podem ser vistas na Figura 25.

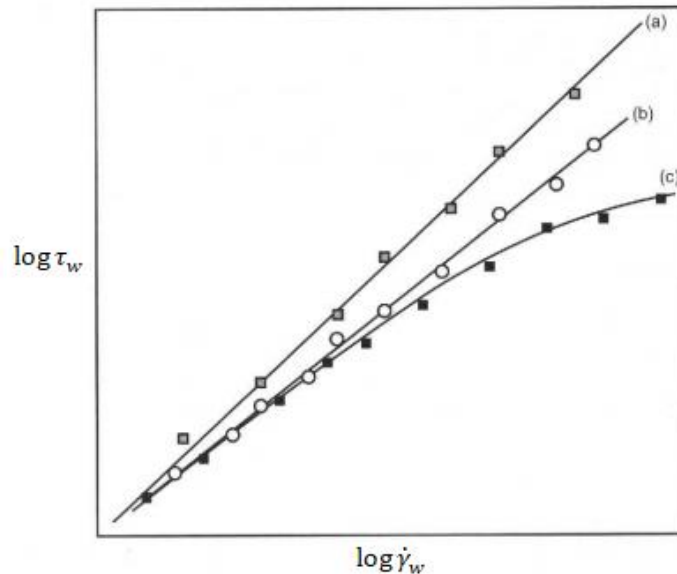


Figura 25 - Curvas de fluxo na parede do capilar para (a) fluido Newtoniano; (b) fluido não-Newtoniano que segue a Lei das Potências e (c) Fluido que não-Newtoniano que não segue a Lei das Potências.

Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

No caso da curva (c), os pontos podem ser ajustados por regressão não-linear, de modo a possibilitar o cálculo da viscosidade  $\eta$  através da razão entre  $\tau_{w\text{corrigida}}$  e  $\dot{\gamma}_{w\text{corrigida}}$ .

### 3.3.2.2 Reometria de Placas Paralelas e Cone Placa

O equipamento utilizado na reometria de placas paralelas e cone-placa está ilustrado na Figura 26. É composto por duas placas, sendo que a superior pode ser tanto paralela à inferior ou possuir uma forma cônica. O fluxo presente é o fluxo de arraste (Figura 27), imposto pela rotação (em fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilação (em fluxo oscilatório) da placa superior a uma velocidade angular  $W_0$ . Essa rotação é aplicada ao material polimérico inserido entre as superfícies das duas placas (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

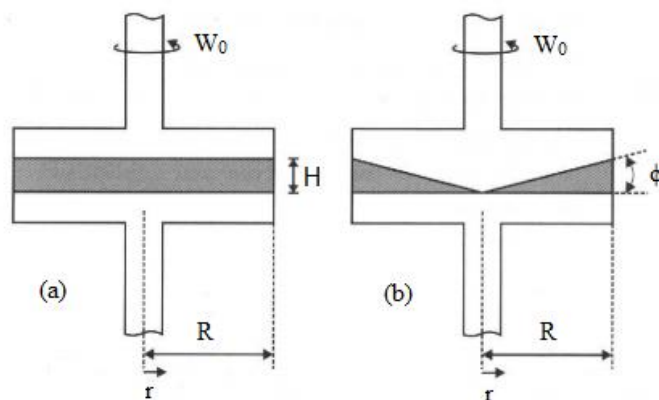


Figura 26 - Geometria dos reômetros de: (a) Placas paralelas; (b) Cone e placa.  
Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

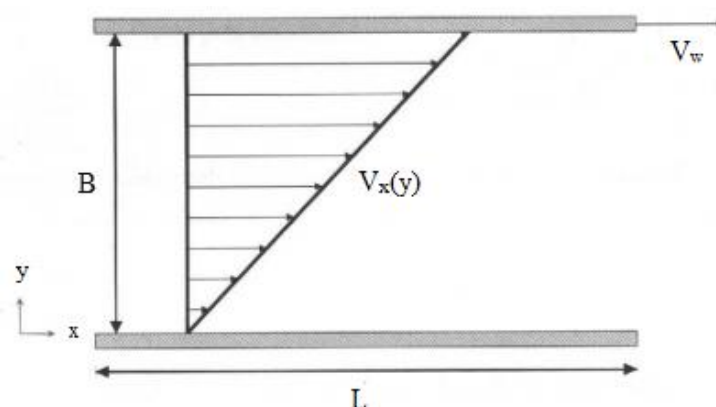


Figura 27 - Fluxo de arraste entre duas placas paralelas. B é a distância entre elas, L é o comprimento delas, W é a largura das mesmas, e  $V_w$  é a velocidade da placa superior. A placa inferior permanece parada. Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

Em reômetros rotacionais, é possível fazer uma caracterização reológica completa, visto que permite a determinação das propriedades reológicas usando o equipamento tanto em regime permanente quanto em regime oscilatório (SPERLING, 2006). No entanto, estes equipamentos estão limitados a baixas taxas de cisalhamento (abaixo de  $100 \text{ s}^{-1}$ ), impossibilitando a análise do comportamento reológico de um material polimérico nas condições de processamento industrial (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

No caso de placas paralelas, em fluxo permanente de cisalhamento, a viscosidade  $\eta(\dot{\gamma})$  é calculada através da Equação (20).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{T}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_w} \left[ 3 + \frac{d \ln\left(\frac{T_q}{2\pi R^3}\right)}{d \ln \dot{\gamma}_w} \right] \quad (20)$$

onde  $T_q$  é o torque necessário para girar a placa superior,  $R$  é o raio das placas e  $\dot{\gamma}_w$  é a taxa de cisalhamento na extremidade das placas, quando  $r = R$  (sendo  $r$  uma variável para representar a distância entre o centro da placa e a sua extremidade) expressa de acordo com a Equação (21):

$$\dot{\gamma}_w = \frac{RW_0}{H} \quad (21)$$

onde  $H$  é a distância de separação entre as duas placas. Pode-se notar que a taxa de cisalhamento varia ao longo do raio  $R$ , ou seja, quanto maiores forem as placas, maior será a taxa de cisalhamento produzida.

No caso da placa superior ter o formato cônico, a viscosidade  $\eta(\dot{\gamma})$  em regime permanente de cisalhamento é calculada segundo a Equação (22):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3T}{2\pi R^3 \dot{\gamma}} \quad (22)$$

onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento, expressa de acordo com a Equação (23):

$$\dot{\gamma} = \frac{W_0}{\phi} \quad (23)$$

sendo  $\phi$  é o ângulo entre o cone e a placa. Nesse caso, a taxa de cisalhamento não varia ao longo da extensão da placa, pois não depende da variável  $r$ , e assim esse tipo de geometria é preferível em situações nas quais se buscam dados mais precisos.

No caso do reômetro de placas paralelas operado por regime oscilatório, com os discos girando a uma frequência angular  $\omega$ , mede-se uma viscosidade complexa  $\eta^*(\omega)$ , que pode ser calculada de acordo com as Equação (24):

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (24)$$

sendo  $\eta'$  e  $\eta''$  são as componentes real e imaginária, respectivamente, de  $\eta^*(\omega)$ , calculadas de acordo com as Equações (25) e (26):

$$\eta' = (2HT_0 \sin \delta)/(\pi R^4 \omega \theta_0) \quad (25)$$

$$\eta'' = (2HT_0 \cos \delta)/(\pi R^4 \omega \theta_0) \quad (26)$$

onde  $T_0$ ,  $\delta$  e  $\theta_0$  são, respectivamente, a amplitude de toque do disco inferior, o ângulo de fase e a amplitude angular.

No caso da placa superior ter o formato cônico, as componentes  $\eta'$  e  $\eta''$  em regime oscilatório são calculadas segundo as Equações (27) e (28):

$$\eta' = (3\phi T_0 \sin \delta)/(\pi R^4 \omega \theta_0) \quad (27)$$

$$\eta'' = (3\phi T_0 \cos \delta)/(\pi R^4 \omega \theta_0) \quad (28)$$

### 3.3.2.3 Reometria de Torque

Quando se deseja analisar o comportamento reológico de um material em condições mais próximas das condições de processamento polimérico, é recomendado o uso do reômetro de torque. É um equipamento que utiliza geometria mais complexas, simulando em menor escala as geometrias de equipamentos utilizados em processamento, como extrusoras e misturadores (BRETAS, D'ÁVILA, 2005). A Figura 28 mostra um desenho esquemático de um misturador interno de utilizados em reômetros de torque.

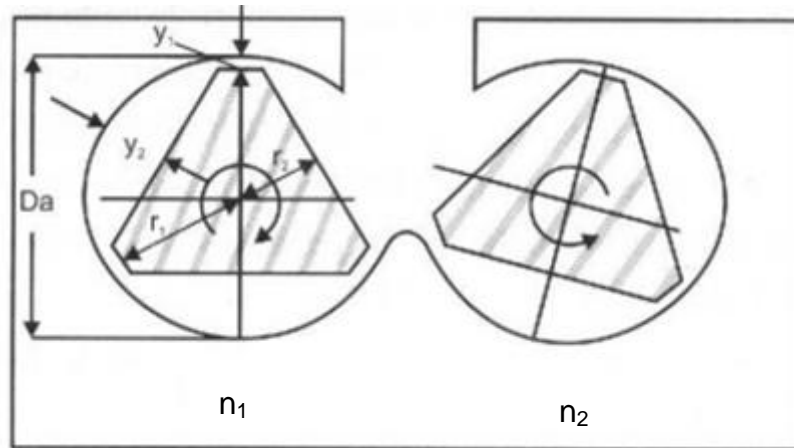


Figura 28 - Esquema da geometria de um misturador interno com duas pás (ou rotadores). Fonte: Adaptado de BRETAS, D'ÁVILA (2005).

As taxas de cisalhamento só podem ser calculadas quando houver paralelismo entre as pás. As equações a seguir mostram como calcular esses valores:

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{2\pi r_1 n_1}{y_1} \quad (29)$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{2\pi r_2 n_2}{y_2} \quad (30)$$

onde

- $r_1$  e  $r_2$  são, respectivamente, os raios da maior seção e da menor seção do rotor;
- $y_1$  e  $y_2$  são, respectivamente, a menor distância e a maior distância entre o rotor e a câmara;
- $n_1$  e  $n_2$  são, respectivamente, as velocidades dos rotores 1 e 2.

As Equações (31) e (32) mostram que a taxa de cisalhamento produzida não é constante, dependendo de diversos fatores. Por consequência, os valores de viscosidade obtidos também não serão constantes, dependendo da região analisada. Assim, a principal desvantagem da reometria de torque é a impossibilidade de se calcular valores precisos de viscosidade. (BRETAS, D'ÁVILA, 2005). No entanto, na reometria de torque a viscosidade é medida em fluxo permanente de cisalhamento e de alongação combinados. Para o cálculo aproximado da viscosidade, utiliza-se a Equação (31):

$$\eta = \frac{kT}{N} \quad (31)$$

onde T é o torque aplicado, N é a velocidade dos rotores e k é uma constante geométrica que depende principalmente do tipo de rotor utilizado.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Métodos de determinação da viscosidade em blendas

Na literatura, não existe um consenso em relação ao melhor método utilizado para estimar as viscosidades das fases em blendas imiscíveis. Dessa forma, uma revisão do estado da arte foi realizada em artigos científicos que determinaram essas viscosidades de misturas imiscíveis, com o intuito de entender quais foram os métodos utilizados e os motivos das escolhas destes.

Para isso, as bases de dados de artigos científicos Web of Science<sup>TM</sup>, Scopus<sup>®</sup> e Google Scholar foram utilizadas com o intuito de fazer uma triagem dos artigos que tratassem da avaliação da razão de viscosidade em blendas imiscíveis. A escolha das palavras-chave utilizadas nessa primeira busca foi feita de acordo com o objeto de estudo, o que inclui as blendas estudadas, a propriedade estudada e os métodos de determinação das viscosidades estudados.

Para uma primeira busca desses artigos, foram utilizadas as palavras-chave “immiscible blends” para a classe de blendas estudadas, e “viscosity ratio” para a propriedade estudada. Isso porque o intuito de fato foi encontrar artigos que estudaram a relação entre a razão de viscosidade e a morfologia de blendas imiscíveis.

Posteriormente, foram analisados nesses artigos os métodos utilizados para a determinação das viscosidades e, posteriormente da razão de viscosidade. O intuito dessa segunda análise dos artigos foi entender quais métodos têm sido utilizados e as possíveis razões para a escolha destes..

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Métodos de determinação da viscosidade

Durante o processo de revisão do estado da arte de artigos que relacionavam razão de viscosidade e morfologia de blendas imiscíveis, os métodos de determinação mais encontrados foram: (i) viscosidades na taxa de cisalhamento zero em regime

permanente, (ii) viscosidades na taxa de cisalhamento de processamento em regime permanente, (iii) viscosidades estimadas por reometria de torque e (iv) cálculo da viscosidade complexa em regime oscilatório.

Durante a primeira pesquisa de artigos feita nas utilizando as palavras-chave “immiscible blends” e “viscosity ratio”, milhares de artigos foram encontrados no Google Scholar, enquanto que nas bases de dados Web of Science<sup>TM</sup> e Scopus<sup>®</sup>, menos de cem artigos foram encontrados (cerca de .73). Isso ocorreu possivelmente pelo fato de que as palavras-chave que são inseridas no Google Scholar são procuradas no texto inteiro dos artigos, ao contrário do Web of Science<sup>TM</sup> e Scopus<sup>®</sup>, nos quais as palavras-chave são procuradas nos resumos dos artigos.

Isso resultou em uma quantidade de artigos encontrada menor nessas duas últimas bases de dados, pois se restringiu a busca de artigos que tinham como um dos focos calcular a razão de viscosidade e relacioná-la com a morfologia final da blenda imiscível estudada. Desses pouco mais de 70 artigos encontrados nessa triagem, uma nova triagem foi feita, e cerca de 23 artigos foram de fato estudados mais a fundo, nos quais de fato havia estudos específicos da razão de viscosidade e os métodos utilizados para o cálculo das viscosidades, relacionado-a com a morfologia.

Dessa forma, o estudo mais aprofundado de fato ficou restrito a uma quantidade bem menor de artigos, possivelmente pelo fato do estudo em si ser bem específico. Ademais, os artigos encontrados e analisados datam desde a década de 80 até os dias de hoje, sem evidências de alguma metodologia de cálculo das viscosidades que fosse mais utilizada no passado.

A Tabela 1 apresenta a relação entre os objetos de estudo e as palavras-chave que foram utilizadas para a realização da triagem dos artigos. Essas palavras-chave foram procuradas entre aspas

Tabela 1 – Relação entre objeto de estudo e as palavras-chave.

<b>Objeto de estudo</b>	<b>Palavras-chave utilizadas</b>
Blendas estudadas	<i>Immiscible blends</i>
Propriedade estudada	<i>Viscosity ratio</i>
Métodos de cálculo da razão de viscosidade	<i>Processing conditions</i>
	<i>Zero-shear viscosity</i>
	<i>Complex viscosity</i>
	<i>Torque Rheometer</i>
	<i>Torque Rheometry</i>

### 5.1.1 Taxa de cisalhamento próxima de zero

Uma das maneiras encontradas de se avaliar a razão de viscosidade de blendas poliméricas encontradas na literatura é calculando-a em taxas de cisalhamento muito próximas de zero, da ordem de 0,05 a 0,1 s<sup>-1</sup>. Para isso, é necessário fazer o uso de reômetros rotacionais, pois esses permitem medir as propriedades reológicas a taxas de cisalhamento abaixo de 100 s<sup>-1</sup> (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

As viscosidades da matriz e da fase dispersa são calculadas separadamente. Esse método de cálculo consiste basicamente em determinar a viscosidade aplicando-se um intervalo específico de taxa de cisalhamento, de modo a obter uma curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento.

Com a curva obtida, faz-se a extrapolação dos valores de taxa de cisalhamento para zero, obtendo assim o valor da viscosidade para uma taxa “igual” a zero. A Figura 29 ilustra uma curva hipotética de como é feita essa extrapolação.

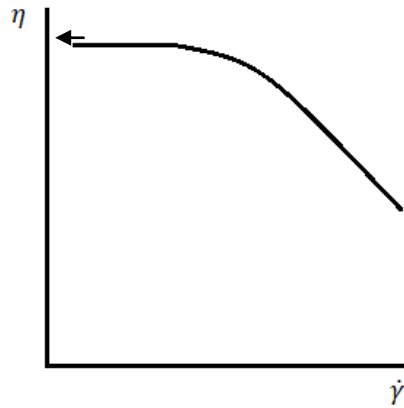


Figura 29 - Gráfico hipotético de viscosidade versus taxa de cisalhamento obtido em reômetros. A seta indica a extrapolação que deve ser feita para o cálculo da viscosidade. Do autor.

A extrapolação só pode ser feita se for possível aplicar de início baixas taxas de cisalhamento, de modo que a aproximação para uma taxa de cisalhamento igual a zero não tenha impactos significativos no valor da viscosidade. A razão de viscosidade a uma taxa zero ( $p_0$ ) então é calculada de acordo com a Equação (32):

$$p_0 = \frac{\eta_{(0)d}}{\eta_{(0)m}} \quad (32)$$

onde  $\eta_{(0)d}$  e  $\eta_{(0)m}$  são, respectivamente, as viscosidades da fase dispersa e da matriz na taxa de cisalhamento zero.

Nos artigos analisados nos quais as viscosidades foram calculadas em taxas de cisalhamento muito próximas de zero, foram identificadas influências importantes da razão de viscosidade na morfologia de blendas imiscíveis. Jana e colaboradores (2003), por exemplo, estudaram um sistema imiscível Poliamida 6 (PA6)/Polipropileno(PP) no qual observaram que o tamanho médio das partículas da fase dispersa de PP aumentou com o aumento da razão de viscosidade para o caso de 10% em massa de PP. A Figura 30 mostra a curva obtida com esse resultado.

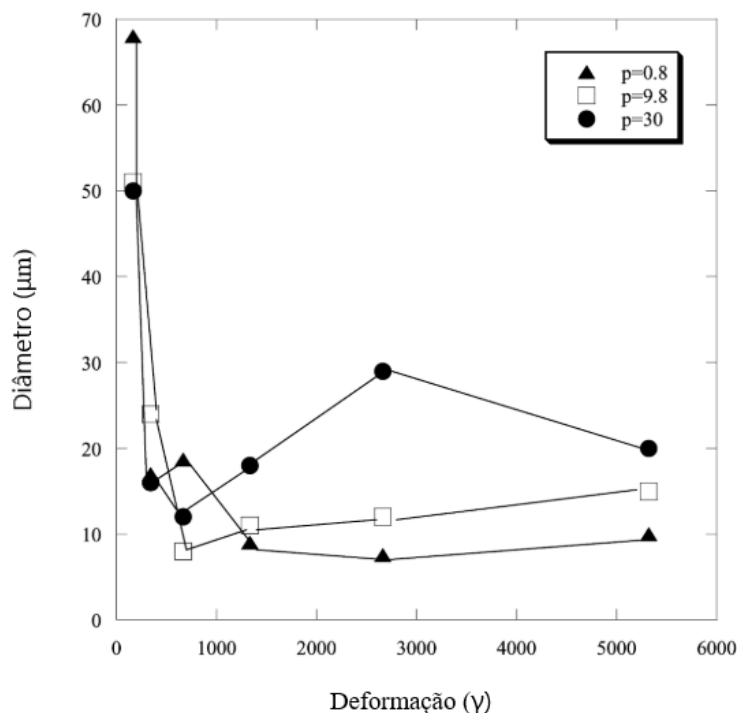


Figura 30 - Diâmetro médio das partículas dispersas de PP 10% wt em função da deformação aplicada, para cada uma das três razões de viscosidade (p) analisadas. Fonte: Adaptado para o português de Jana et. al (2003).

Khonakdar e colaboradores (2005) estudaram dois sistemas de blendas imiscíveis, Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)/Acetato-vinila de Etileno (EVA) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD)/Acetato-vinila de Etileno (EVA). Os autores também calcularam as viscosidades de ambos os polietilenos em taxas de cisalhamento próximas de zero com o objetivo de analisar a variação dessas viscosidades à medida que o EVA fosse adicionado aos dois sistemas. A Figura 31 apresenta um gráfico com essa análise.

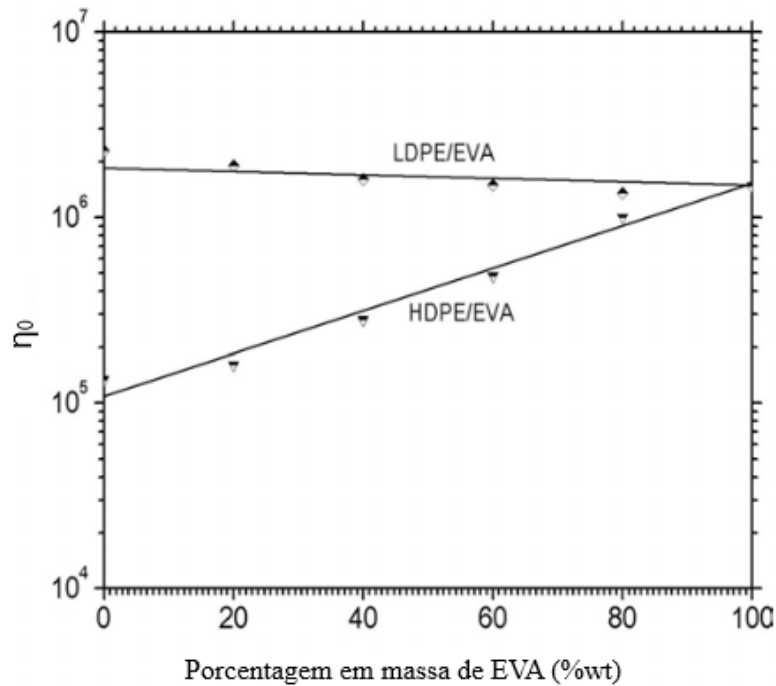


Figura 31 - Viscosidade na taxa de cisalhamento “zero” dos polietilenos PEBD e PEAD em função da porcentagem em massa de EVA presente. Fonte: Adaptado para o português de Khonakdar et. al (2005).

A partir da Figura 31 é possível observar que há mudanças significativas na viscosidade do PEAD à medida que o EVA é adicionado. No entanto, no caso do PEBD, não houve mudanças significativas da viscosidade com a adição de EVA ao sistema.

A viscosidade calculada em taxas de cisalhamento próximas de zero permite também, segundo Shaw (2016), fazer uma caracterização reológica do material em baixas tensões de cisalhamento e um estudo da energia de ativação para o fluxo, isto é, o quanto de energia seria necessário aplicar para promover o fluxo do material (aplicação de taxas de cisalhamento diferentes de zero). Essa energia é estimada através da Equação de Arrhenius para viscosidade (Equação 33), isto é, aquela que relaciona a viscosidade com a temperatura e a energia necessária para promover o fluxo.

$$\eta_0 = A * \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (33)$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade na taxa de cisalhamento zero, em Pa.s,  $A$  é um fator (constante) pré-exponencial,  $E_A$  é a energia de ativação, em KJ/mol,  $R$  é a constante universal dos gases, em J/mol.K, e  $T$  é a temperatura absoluta, em K (Kelvin).

No entanto, o cálculo da viscosidade  $\eta_0$  exige que seja feita uma extrapolação da  $\dot{\gamma}$  para zero, o que pode levar a erros consideráveis (SHAW, 2016). Além disso, o fato das viscosidades serem calculadas a taxas de viscosidade próximas de zero e o fluxo aplicado ser de cisalhamento (não ocorre fluxo elongacional, que melhora a dispersão das partículas) tornam esse método desvantajoso, pois não reflete as condições de processamento dos polímeros.

A Tabela 2 mostra um resumo da análise do método de determinação da razão de viscosidades em taxas de cisalhamento próximas de zero.

Tabela 2 - Resumo da análise método de determinação da razão de viscosidade em taxas de cisalhamento próximas de zero.

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
- Estimar uma energia de ativação para o fluxo (Equação de Arrhenius)	- Restrição a taxas de cisalhamento próximas de zero
	- Não apresenta fluxo elongacional
	Não responde às condições de processamento

### 5.1.2 Taxa de cisalhamento de processamento

Outra maneira de se avaliar a razão de viscosidade de blendas poliméricas é calcular as viscosidades da fase dispersa e da matriz separadamente em taxas de cisalhamento típicas de processamento polimérico, em especial de extrusão, em regime permanente. Assim como para a taxa zero, as viscosidades podem ser calculadas por reometria, nesse caso por reometria capilar, simulando taxas de cisalhamento típicas no processamento em extrusoras monorosca, obtendo-se uma curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento.

Wensheng e colaboradores (1991) determinaram as viscosidades de dois sistemas de blendas imiscíveis, Poliamida/Polieterssulfona (PA/PES) e Polibutileno Tereftalato/Poliestireno (PBT/PS) em Reometria Capilar (mantendo, portanto, um fluxo em regime permanente), aplicando uma taxa de cisalhamento de  $57,6 \text{ s}^{-1}$ , assemelhando-se à condição de uma rosca girando a 50 rpm.

Dessa forma, buscou-se estudar o efeito da razão de viscosidade no desenvolvimento da blenda em condições de processamento, relacionando com o tempo de mistura, uma variável importante no desenvolvimento de blendas. As Figuras 32 e 33

apresentam os diagramas obtidos que relacionam o tempo de mistura, a razão de viscosidade e a morfologia formada.

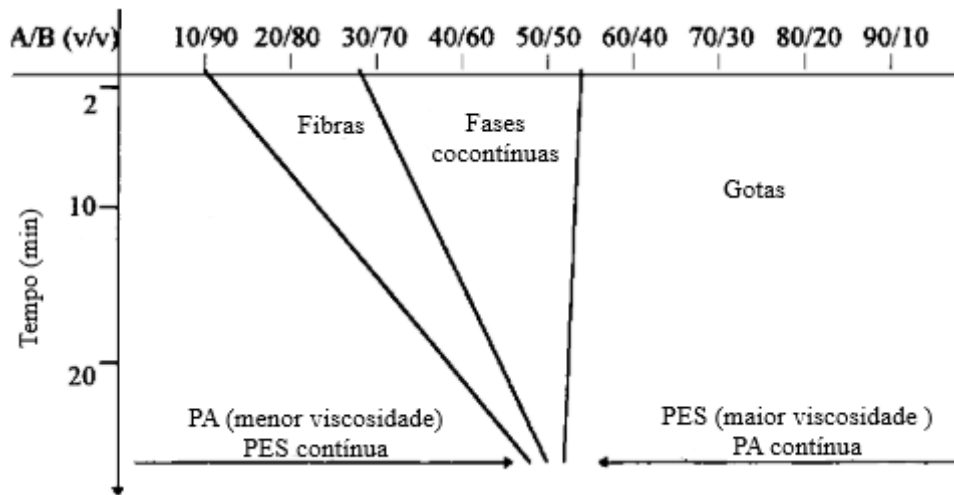


Figura 32 - Diagrama do tempo de mistura em função do desenvolvimento da morfologia da blenda PA (A)/PES (B),  $p = 0,03$ . Fonte: Adaptado para o português de Buet. al (1996).

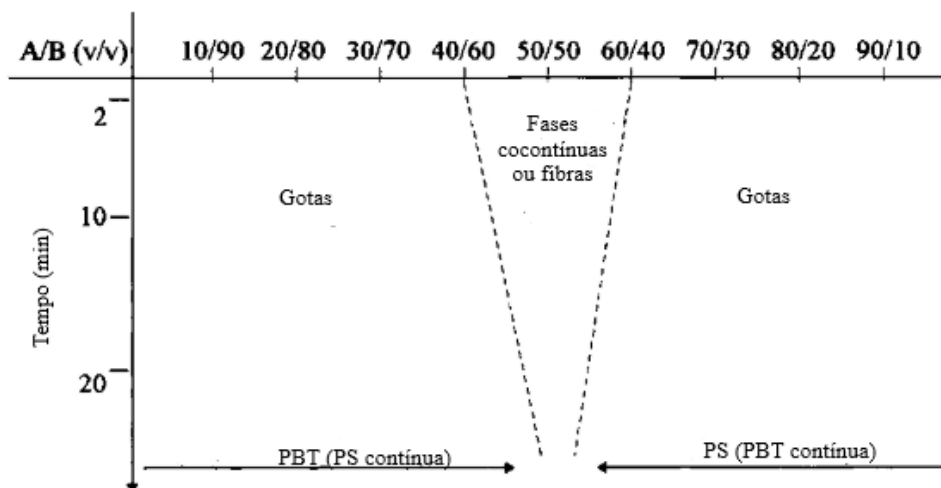


Figura 33 - Diagrama do tempo de mistura em função do desenvolvimento da morfologia da blenda PBT (A)/PS (B),  $p = 1$ . Fonte: Adaptado para o português de Bu et. al (1996).

É possível observar a grande influência que a razão tem na formação da morfologia de blendas imiscíveis. Para  $p = 0,03$  (Figura 32), Bu et. al (1991) observaram que a fase de maior viscosidade (PES) permaneceu com a morfologia na forma de gotas para uma faixa mais extensa de composição, acima inclusive dos 50%, a depender do tempo de mistura adotado.

Por outro lado, a fase de menor viscosidade (PA) tem a sua morfologia alterada rapidamente com o aumento da sua composição, podendo atingir a cocontinuidade

muito antes dos 50% em volume, a depender também do tempo de mistura que fosse adotado.

No caso de  $p = 1$  (Figura 33), cada uma das fases apresentou morfologia na forma de partículas (gotas) quando cada uma delas apresentou-se como fase minoritária, podendo ambas tornarem-se contínuas ou na forma de fibras quando a composição fosse próxima de 50/50. Nesse caso, o tempo de mistura não se mostrou um fator tão determinante na mudança da morfologia dos sistemas, visto que a faixa de desenvolvimento da co-contínua se mostrou bem mais estreita do que no caso de  $p = 0,03$ .

Everaert e colaboradores (1999) investigaram alguns sistemas de blendas de Polipropileno (PP)/Poliestireno(PS) – Poliéter-Fenileno Éter de Polifenileno (PPE) e também determinaram as viscosidades por Reometria Capilar (mantendo um fluxo em regime permanente), variando a taxa de cisalhamento de 10 a  $500 \text{ s}^{-1}$ , ou seja, na faixa de processamento.

Blendas com 1% em massa de fase dispersa foram analisadas para uma faixa de 0,05 a 20 de razão de viscosidade. Os resultados mostraram uma clara dependência da morfologia das blendas em relação à razão de viscosidade. Para  $p \ll 1$ , a quebra das partículas foi intensificada, devido à eficiência maior na transferência dos esforços cisalhantes através da fase dispersa e às forças dispersivas com maior magnitude. No caso de  $p > 1$ , ocorreu o oposto: a quebra das partículas foi reduzida.

Outros teores de fase dispersa foram analisados, e a conclusão da relação entre  $p$  e o tamanho de partícula foi a mesma: o aumento na razão de viscosidade levou ao aumento do tamanho médio das partículas. A Figura 34 ilustra esses resultados.

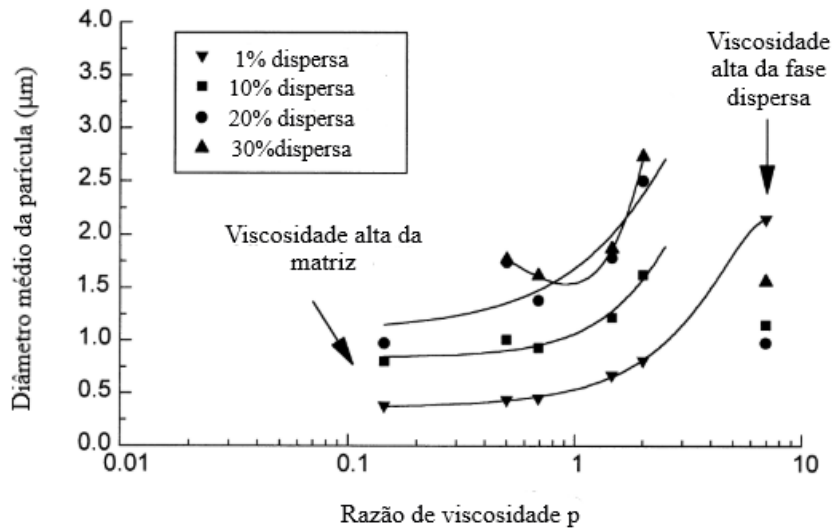


Figura 34 - Influência da razão de viscosidade  $p$  no diâmetro médio das partículas das blendas extrudadas PP(PS/PPE). Fonte: Adaptado para o português de Everaert et. al (1999).

Como é possível observar, muitos resultados interessantes podem ser obtidos através do cálculo das viscosidades em regime permanente de cisalhamento, nas condições de processamento, o que acaba sendo a grande vantagem desse método.

A grande desvantagem, no entanto, é que o fluxo nesse caso é puramente cisalhante, limitando as simulações de processamento às extrusoras monorosca, não simulado o que ocorre em extrusoras dupla rosca, nas quais, além do fluxo cisalhante, existe também o fluxo elongacional, que permite a obtenção de morfologias ainda mais refinadas.

A Tabela 3 mostra um resumo da análise do método de determinação da razão de viscosidades em taxas de cisalhamento de processamento.

Tabela 3 - Resumo da análise método de determinação da razão de viscosidade em taxas de cisalhamento de processamento.

Vantagens	Desvantagens
Permite simular condições reais de desenvolvimento da morfologia de blendas em extrusoras monorosca	- Não apresenta fluxo elongacional

### 5.1.3 Reometria de Torque

Bousmina e colaboradores (1998) fizeram um estudo acerca da possibilidade de desenvolver um modelo para determinar a taxa de cisalhamento e a viscosidade através dos valores da velocidade do rotor e do torque gerado. A Figura 35 ilustra uma

representação esquemática do misturador interno utilizado no estudo, utilizando dois rotores idênticos.

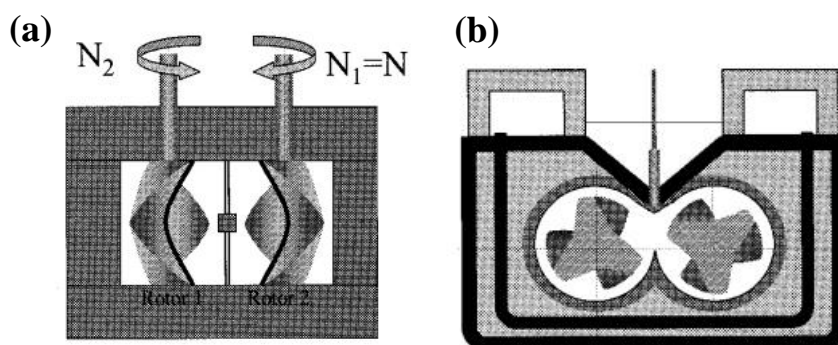


Figura 35 - Ilustração do misturador utilizado no estudo: (a) Vista lateral e (b) Vista frontal. Fonte: Bousmina et. al (1998).

Para o desenvolvimento desse modelo de cálculo, o movimento do fluido devido ao movimento dos rotores foi aproximado ao fluxo que ocorre devido à ação de dois cilindros adjacentes rotacionando dentro de câmaras cilíndricas em repouso. Essa geometria é conhecida como geometria duplo Couette, como ilustrado na Figura 36. Cada um dos cilindros tem um raio interno  $R_i$  referente ao cilindro que rotaciona a uma velocidade angular  $\omega_i = 2\pi N$ , onde  $N$  é a velocidade de rotação do rotor (no caso do estudo, do cilindro), em rpm, e um raio externo  $R_e$  referente à câmara cilíndrica em repouso (BOUSMINA et. al., 1998).

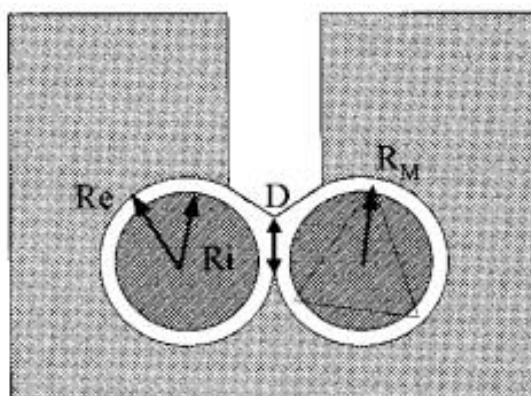


Figura 36 - Ilustração da geometria duplo Couette. Fonte: Bousmina et. al (1998).

O raio externo  $R_e$  é raio da câmara cilíndrica e, portanto, é um valor já conhecido. Por outro lado, o raio interno  $R_i$  é denominado raio interno efetivo, cujo valor necessita ser calculado. No modelo de Bousmina, foi assumido que o fluxo do material é cisalhante e laminar, sob condições isotérmicas, e que o fluido estudado

(polímeros fundidos no caso) tem aderência perfeita à superfície dos cilindros e são incompressíveis, além de possíveis efeitos ao final dos ensaios que também foram desconsiderados. Dadas essas condições,  $R_i$  pode ser calculado, segundo Bousmina, de acordo com a Equação (34):

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \left(\frac{4\pi N}{n}\right)(2\pi m L R_e^2) \left(\frac{1+g^{n+1}}{T}\right)^{\frac{1}{n}}\right]^{\frac{n}{2}}} \quad (34)$$

onde  $m$  é a consistência do polímero fundido, variável determinada a partir do banco de dados obtido da curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, de acordo com a Equação (35):

$$\tau = m(\dot{\gamma})^n \quad (35)$$

O índice da Lei das Potências ( $n$ ), que segundo o modelo de Bousmina, pode ser calculado por reometria de torque de acordo com a Equação (36).

$$n = (d \ln T) / (d \ln N) \quad (36)$$

sendo  $T$  é o torque gerado em ambos os cilindros. As outras variáveis importantes presentes na Equação (33) são o comprimento  $L$  dos cilindros (que pode ser diretamente medido), e a razão  $g$  entre as velocidades de rotação dos dois cilindros ( $N_1$  e  $N_2$ ). Dessa forma, a viscosidade correspondente é dada pela Equação (37):

$$\eta = \frac{T(\beta^2 - 1)}{N 8\pi^2 L R_e^2 (1 + g^2)} \quad (37)$$

onde  $g$  é a medida da razão entre os raios da câmara cilíndrica ( $R_e$ ) e o raio interno efetivo ( $R_i$ ). É importante ressaltar novamente que os cálculos de  $R_i$  e consequentemente de  $\eta$  foram feitos assumindo condições bem específicas, como a suposição de que o fluido segue a lei das potências, que o fluxo é laminar, de modo a se obter uma boa aproximação do valor da viscosidade calculada a partir da reometria de torque.

Bousmina et. al (1998) testaram alguns polímeros usando a reometria de torque, como por exemplo, o PEAD, e suas viscosidades determinadas, comparadas com as medições que foram feitas em reômetros capilares e rotacionais. Essa comparação está ilustrada na Figura 37.

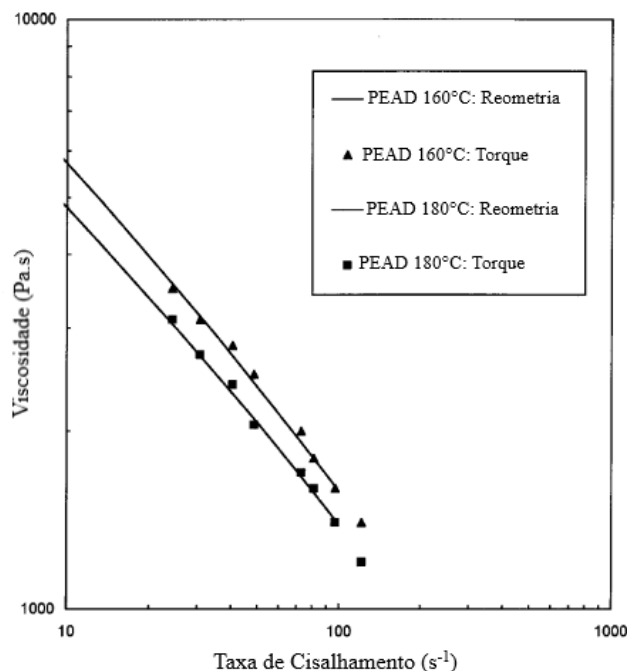


Figura 37 – Comparação entre a viscosidade medida por reometria e a viscosidade determinada por torque para o PEAD a 160°C e 180°C. Fonte: Adaptado para o português de Bousmina et. al (1998).

Os resultados obtidos foram considerados muito satisfatórios, pois os valores de viscosidade obtidos pelo método de Bousmina foram muito próximos aos obtidos por outras reometrias (como a reometria capilar).

Demarquete e colaboradores (2002) utilizaram esse método para avaliar a viscosidade por reometria de torque em alguns polímeros e comparar com a reometria capilar, obtendo curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento, como apresentadas na Figura 38.

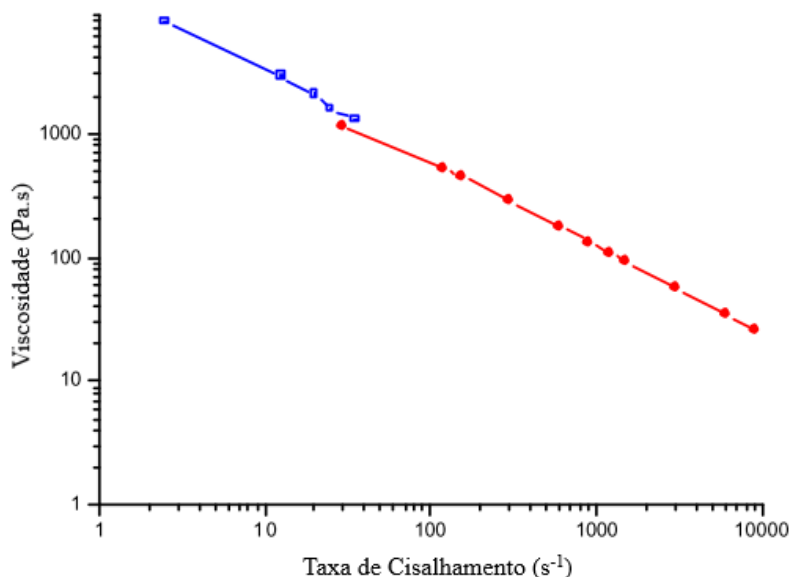


Figura 38 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PP obtidas por reometrias de torque (Curva azul) e capilar (Curva vermelha). Fonte: Adaptado para o português de Demarquete et. al (2002).

É possível notar na Figura 38 que para ambos os reômetros, as curvas seguem uma tendência semelhante, assim como foi observado por Bousmina e colaboradores (1998).

O método de Bousmina utilizou a geometria de Coeurette para realizar os cálculos, aquela que simula o movimento de dois cilindros girando em sentidos opostos. Essa geometria permite simular os movimentos dentro de extrusoras dupla rosca e, portanto, permite a obtenção de fluxos elongacionais.

A grande desvantagem que está nesse método é o fato de que os raios  $Re$  e  $Ri$  devem ser calculados sob condições muito específicas: fluxo laminar e que o material siga a lei das potências. Isso exclui a possibilidade de se avaliar a razão de viscosidade em blendas que não sigam esses requisitos. Ademais, não foram encontrados na literatura muitos artigos que utilizem esse método.

A Tabela 4 mostra um resumo da análise do método de determinação da razão de viscosidade por reometria de torque.

Tabela 4 - Resumo da análise método de determinação da razão de viscosidade por reometria de torque.

Vantagens	Desvantagens
- Apresenta fluxo tanto cisalhante quanto elongacional	- $Re$ e $Ri$ devem ser calculadas sob condições muito específicas (fluxo laminar e que o material siga a lei das potências)

### 5.1.4 Viscosidade Complexa

A viscosidade complexa  $\eta^*$  é uma propriedade reológica obtida através da aplicação de um fluxo oscilatório, no qual a tensão de cisalhamento (ou a deformação) aplicada varia com a frequência  $\omega$ . Esse tipo de fluxo, que difere do fluxo permanente, no qual tanto a tensão quanto a deformação são invariantes ao tempo, pode ser obtido, por exemplo, em reômetros de placas paralelas e cone-placa, desde que uma das placas realize movimentos oscilatórios. A razão pela qual é determinada uma viscosidade complexa é devido ao fato dos polímeros apresentarem um comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam ao mesmo tempo comportamentos elástico e viscoso (BRETAS, D'ÁVILA, 2005). Esse duplo comportamento pode ser expresso matematicamente pelos números complexos, porém só é válido quando aplicadas baixas tensões ou deformações.

A deformação de cisalhamento  $\gamma_{xy}$  varia de forma senoidal ou cosenoidal, por se tratar de um fluxo oscilatório. Dessa forma, esta pode expressa de acordo com a Equação (38):

$$\gamma_{xy}(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (38)$$

A variável  $\gamma_0$  expressa a amplitude da deformação, ou seja, o quanto a deformação varia a cada oscilação, enquanto que  $\omega$  expressa a frequência de oscilação aplicada. A Equação (38) evidencia a presença da função complexa  $e^{i\omega t}$ , expressa de acordo com a Equação (39):

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t) \quad (39)$$

Derivando-se a Equação (33) em relação ao tempo, obtém-se a taxa de cisalhamento no regime oscilatório, de acordo com a Equação (40):

$$\dot{\gamma}_{xy}(t) = \dot{\gamma}_0 i e^{i\omega t} \quad (40)$$

Nos materiais viscoelásticos, quando submetidos a um cisalhamento em regime oscilatório, as tensões e deformações apresentam-se sempre fora de fase entre si, ou seja, existe um ângulo de defasagem  $\delta$  entre as amplitudes de deformação ( $\gamma_0$ ) e de tensão

( $\tau_0$ ). Essa defasagem pode ser vista na Figura 39. A tensão de cisalhamento no regime oscilatório pode ser expressa de acordo com a Equação (41):

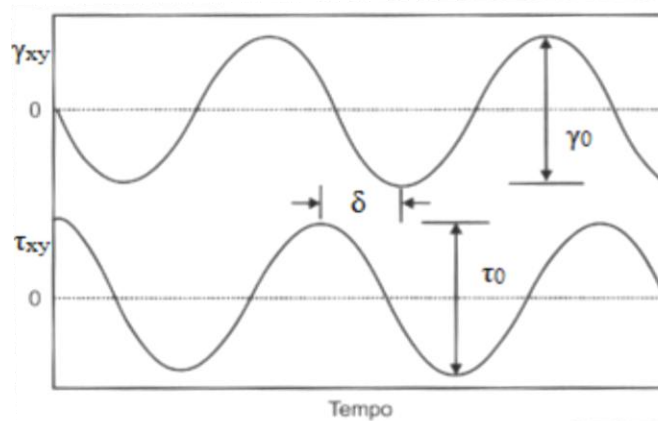


Figura 39 - Gráfico esquemático regime oscilatório em cisalhamento. Fonte: BRETAS, D'ÁVILA (2005).

$$\tau_{xy}(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (41)$$

A viscosidade complexa  $\eta^*$  é calculada utilizando-se a Equação (42):

$$\eta^* = \frac{\tau_0^*}{\dot{\gamma}_0^*} \quad (42)$$

Na teoria dos números complexos, existem sempre duas componentes: a componente real e a componente imaginária. Analogamente, a viscosidade complexa possui duas componentes, expressas de acordo com as Equações (43) e (44):

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \sin(\delta) \quad (43)$$

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cos(\delta) \quad (44)$$

A variável  $\eta'$  é denominada viscosidade dinâmica, relacionada ao comportamento viscoso do material e, portanto, à dissipação de energia que ocorre a cada ciclo oscilatório, enquanto que  $\eta''$  é denominada viscosidade imaginária, relacionada ao comportamento elástico e, portanto, ao armazenamento de energia em

cada ciclo. A viscosidade complexa então é dada por uma equação vetorial, de acordo com a Equação (45):

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (45)$$

O cálculo da viscosidade complexa permite estudar o caráter viscoelástico do material, em especial de materiais poliméricos, pois permite determinar com precisão considerável o quão próximo o material em questão se encontra do comportamento totalmente elástico. Isso pode ser previsto pela magnitude da viscosidade dinâmica ( $\eta'$ ), pois quanto menor o seu valor, menor é a contribuição viscosa presente no material. Em misturas poliméricas a viscosidade complexa é muito estudada, pois a mesma depende de parâmetros como composição, morfologia e principalmente parâmetros interfaciais.

Além disso, o método de determinação da viscosidade em regime oscilatório permite a obtenção de outras propriedades reológicas importantes, como, por exemplo, os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ), que podem ajudar no estudo tanto da morfologia quanto do caráter viscoelástico das blendas. Esses módulos podem ser determinados através das viscosidades dinâmica e imaginária ( $\eta'$  e  $\eta''$ , respectivamente) dividindo-as pela frequência angular  $\omega$ , de acordo com as equações (46) e (47):

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (46)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (47)$$

Marco e colaboradores (2013) determinaram as viscosidades complexas e os módulos de armazenamento de sistemas de blendas de Policarbonato/Copolímero de Estireno Acrilonitrila (PC/SAN) com e sem a adição de nanotubos de carbono (CNTs) como compatibilizantes.

Foram utilizados três policarbonatos com diferentes viscosidades: PC<sub>L</sub> (baixa viscosidade), PC<sub>M</sub> (média viscosidade) e PC<sub>H</sub> (alta viscosidade). Isso foi feito com o intuito de calcular as razões de viscosidade dos sistemas (PC<sub>L</sub>/SAN), (PC<sub>M</sub>/SAN) e (PC<sub>H</sub>/SAN) e relacioná-las com as morfologias obtidas. Na Figura 40 podem ser observadas as curvas de viscosidade obtidas para cada um dos componentes e as razões de viscosidade obtidas posteriormente.

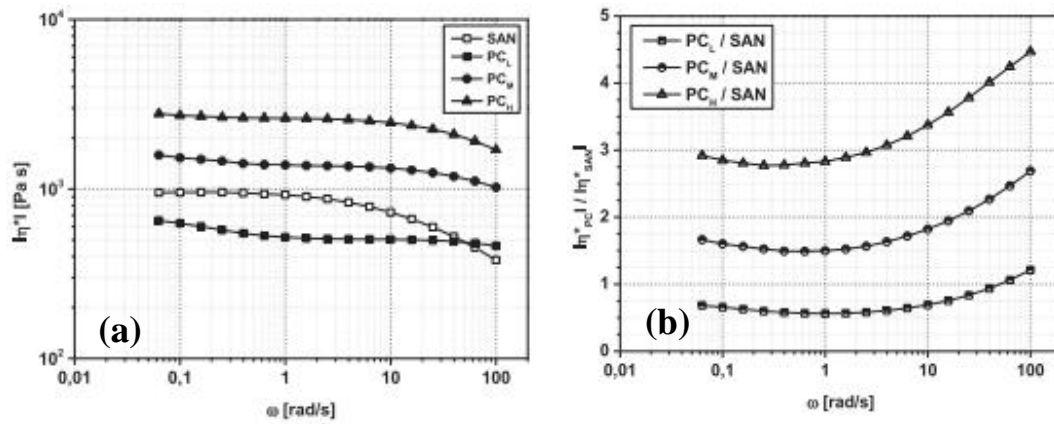


Figura 40 – (a) Viscosidade em função da frequência oscilatória e (b) Razão de viscosidade versus frequência de oscilação  $\omega$ . Fonte: Adaptado para o português de Omonov et. al (2007).

Marco et. al (2013) observaram que, para razões de viscosidade menores, foram obtidas morfologias com partículas de CNT mais refinadas e melhor dispersas nas blendas. No entanto, a fase dispersa formada pelo Policarbonato (PC) apresentou morfologias mais finas para viscosidades  $\eta^*(PC)_H$ . A Figura 41 mostra as micrografias ópticas obtidas.

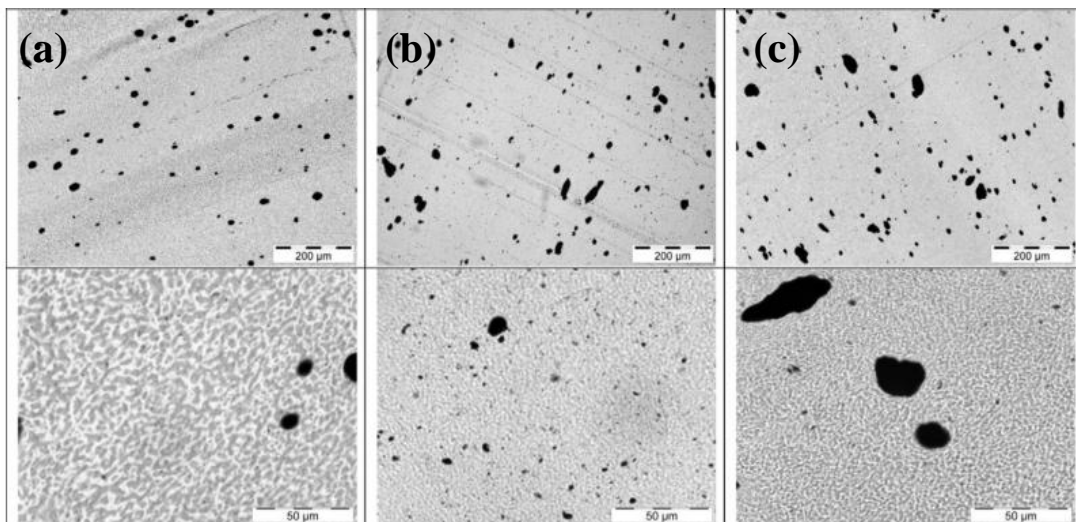


Figura 41 – Micrografias obtidas dos sistemas (a)  $PC_L/SAN$ , (b)  $PC_M/SAN$  e (c)  $PC_H/SAN$ , todos com a presença de 1% em massa de CNT. Fonte: Marco et. al (2013).

As Figuras 40 e 41 ilustram, portanto, uma relação entre o comportamento viscoelástico do material e a morfologia, pois a adição de compatibilizantes alterou o comportamento módulo, e conseqüentemente alterou o comportamento mecânico das blendas estudadas.

A Figura 42 mostra a relação que também foi obtida entre o módulo elástico de armazenamento  $G'$  e adição do compatibilizante CNT.

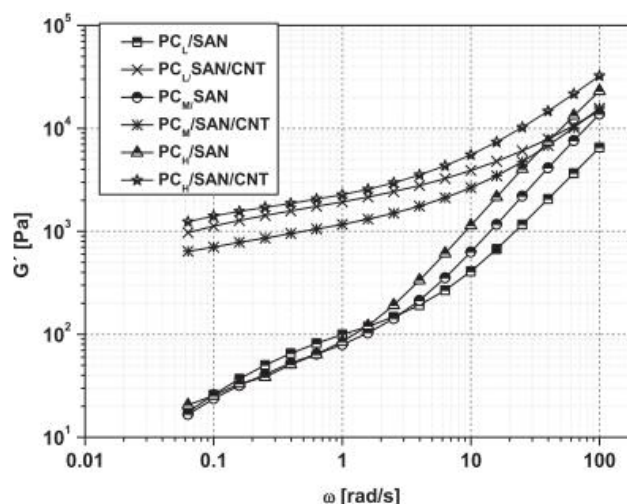


Figura 42 – Módulo de armazenamento  $G'$  em função da frequência de oscilação  $\omega$ .  
Fonte: Marco et. al (2013).

A Figura 42 confirma, portanto, a relação que existe o comportamento mecânico das blendas poliméricas e a suas morfologias, pois nota-se que a adição de CNT aumentou o valor de  $G'$ , elevando a contribuição elástica das blendas estudadas.

Omonov e colaboradores (2007) estudaram blendas PP/PS com diferentes razões de viscosidade, determinando as viscosidades dos materiais separadamente s por reometria rotacional na configuração cone-placa, com intuito de determinar os intervalos de ocorrência de morfologias co-contínuas para cada uma das razões determinadas posteriormente. Foram utilizados três poliestirenos com diferentes viscosidades  $PS_L$ ,  $PS_M$  e  $PS_H$  e além de dois polipropilenos,  $PP_M$  e  $PP_L$ . A Figura 43 mostra os gráficos obtidos de viscosidade em função da frequência angular  $\omega$ .

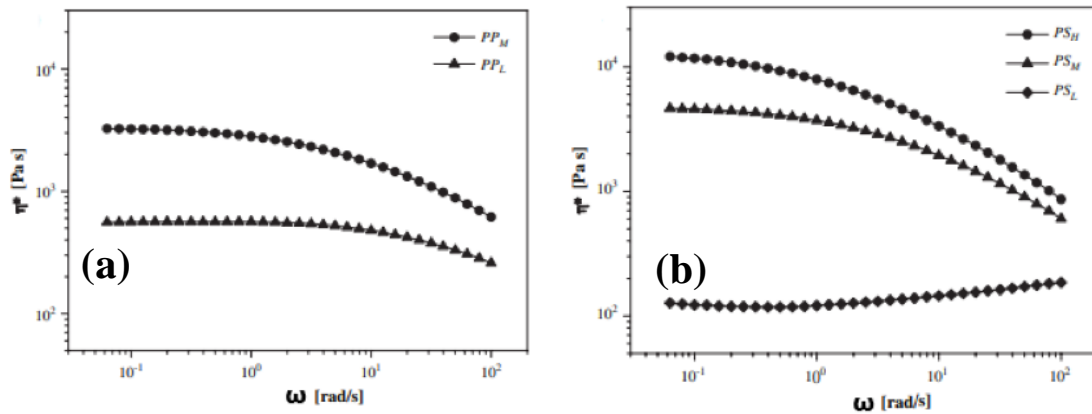


Figura 43 – Curvas de viscosidade em função de  $\omega$ : (a) dos polipropilenos  $PP_M$  e  $PP_L$  e (b) dos poliestirenos  $PS_L$ ,  $PS_M$  e  $PS_H$ . Adaptado para o português de Omonov et. al (2007).

Também foram determinados os valores do módulo  $G'$ , relacionando-o com as razões de viscosidade e a percentagem em massa de PS, como pode ser visto na Figura 44.

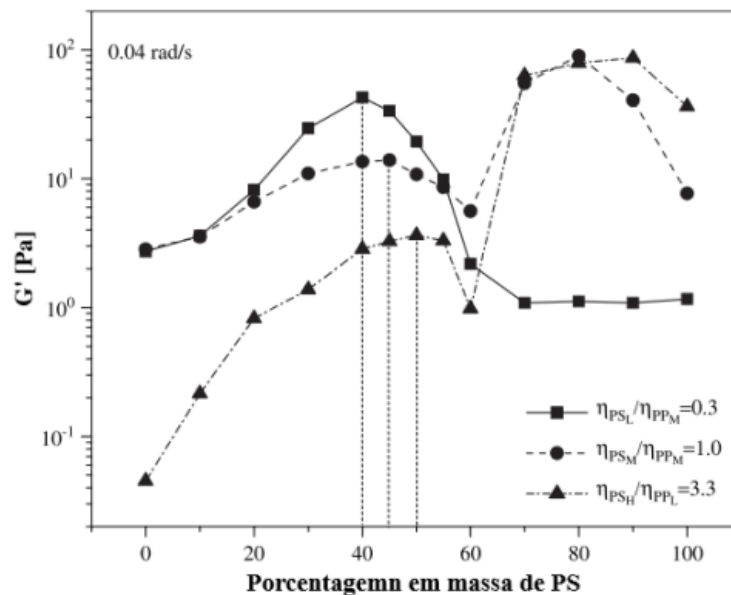


Figura 44 – Módulo de armazenamento  $G'$  em função da percentagem em massa de PS para blendas PP/PS com três diferentes razões de viscosidade. Fonte: Adaptado para o português de Omonov et. al (2007).

Na faixa de 10 a 40% em massa de PS, as blendas permaneceram na forma de matriz/gota, com o módulo  $G'$  aumentando conforme se aumentou a percentagem em massa de PS. Isso porque, com a fase dispersa na forma de gotas, a área interfacial matriz/gota tende a ser maior, o que eleva o caráter elástico da blenda. A partir de 40% em massa de PS, iniciou-se um processo de formação de uma morfologia co-contínua,

cuja janela de formação dessa morfologia foi determinada neste mesmo trabalho por Omonov e colaboradores (2007) através do método de extração do solvente.

A partir desse ponto, o módulo  $G'$  tendeu a cair, pois em morfologias co-contínuas a área interfacial tende a ser menor. Essa queda continuou até por volta de 60% em massa de PS, região determinada pelo método de extração do solvente como sendo a região de inversão de fases, na qual o PP tornou-se a fase dispersa e o PP a matriz, e essa nova morfologia matriz-gota se consolidou em média a partir de 80% em massa de PS. A partir desse ponto, o módulo  $G'$  voltou a crescer.

As linhas pontilhadas presentes na Figura 45 mostram os pontos de máxima área interfacial, a partir das quais as morfologias tornaram-se co-contínuas, para cada um dos valores de razão de viscosidade. É possível observar que, no caso de  $p = 3,3$ , houve a formação de uma porcentagem em massa maior de PS na forma dispersa na região de mudança para a morfologia co-contínua em comparação, por exemplo, com o sistema  $p = 1$ . Isso ocorreu para que a faixa de ocorrência da morfologia co-contínua no caso  $p = 1$  fosse a mesma para o caso  $p = 3,3$ . O módulo  $G'$  registrado no caso  $p = 3,3$  foi menor até a região de término da morfologia co-contínua.

No caso de  $p = 0,3$ , na região de inversão de fases, o módulo  $G'$  manteve a tendência de queda, ao contrário do ocorrido para as demais razões de viscosidade. Isso ocorreu pelo fato das partículas de PS não terem sido mantidas estáveis por muito tempo, o que levou à manutenção de uma morfologia co-contínua mesmo a altas porcentagens em massa de PS.

Assim, é possível através da viscosidade complexa  $\eta^*$  estabelecer relações entre a morfologia e os parâmetros reológicos (viscosidade) e interfaciais (área e tensão interfaciais), o que é uma grande vantagem em relação aos demais métodos.

No entanto, apresenta como desvantagens o fato das taxas de cisalhamento aplicadas não poderem ser muito altas, justamente por conta das limitações dos reômetros rotacionais a taxas abaixo de  $100 \text{ s}^{-1}$ , e da ausência do fluxo elongacional, assim como nos reômetros capilares (método da taxa de cisalhamento de processamento).

A Tabela 5 mostra um resumo da análise do método de determinação da razão de viscosidade por viscosidade complexa.

Tabela 5 - Resumo da análise do método de determinação da razão de viscosidade por viscosidade complexa.

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Leva-se em consideração parâmetros como composição, morfologia e o efeito da interface	- Limitada a baixas taxas de cisalhamento.
Estudo viscoelástico do material	- Não apresenta fluxo elongacional

## 5.2 Resumo da análise dos métodos de determinação da viscosidade

A Tabela 6 apresenta todos os métodos estudados e suas respectivas vantagens e desvantagens encontradas.

Tabela 6 – Resumo das vantagens e desvantagens de cada um dos métodos.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Taxa de cisalhamento próxima de zero	- Estimar uma energia de ativação para o fluxo (Equação de Arrhenius).	- Restrição a taxas de cisalhamento próximas de zero.  - Não apresenta fluxo elongacional.  - Não responde às condições de processamento.
Taxa de cisalhamento próxima de processamento	- Simulação de condições reais de desenvolvimento da morfologia de blendas em extrusoras monorosca.	- Não apresenta fluxo elongacional.
Reometria de Torque	- Fluxo tanto cisalhante quanto elongacional.	- Condições muito específicas devem ser adotadas (fluxo laminar e que o material siga a lei das potências).
Viscosidade complexa	- Leva-se em consideração parâmetros como composição, morfologia e o efeito da interface.  - Estudo viscoelástico do material.	- Limitada a baixas taxas de cisalhamento.  - Não apresenta fluxo elongacional

## 6 CONCLUSÕES

Para todos os métodos de determinação da razão de viscosidade estudados, algumas desvantagens foram levantadas. No primeiro deles (determinação da viscosidade em taxas de cisalhamento próximas de zero), uma vantagem interessante observada é o fato de permitir o cálculo da energia de ativação para o fluxo. No entanto, os principais limitantes são o fato de o fluxo aplicado ser puramente cisalhante, a restrição a taxas de cisalhamento muito baixas e a ausência de fluxo elongacional. Ademais, de todos os artigos analisados, uma parcela muito pequena tratou do uso desse método.

No caso da viscosidade na taxa de processamento em regime permanente de cisalhamento, a grande vantagem consistiu em permitir a simulação do desenvolvimento das morfologias de blendas em extrusoras monorosca. Entretanto, assim como na viscosidade em taxas de cisalhamento próximas de zero, existe o limitante do fluxo ser em regime permanente de cisalhamento, além de não apresentar fluxo elongacional.

Na reometria de torque, por sua vez, foi observado que é possível simular fluxos tanto cisalhantes quanto elongacionais. No entanto, esse terceiro método apresenta a dificuldade de se adotar condições muito específicas para o cálculo dos raios  $R_i$  e  $R_e$ , como o fato do material ter de seguir a Lei das Potências.

Em relação ao método da viscosidade complexa, o fato de relacionar a morfologia com aspectos tanto reológicos como interfaciais e a possibilidade de estudo da viscoelasticidade do material fazem com que esse método aparentemente seja mais vantajoso que os demais. Além disso, de todos os artigos analisados, a grande maioria deles fez o uso da viscosidade complexa para o cálculo da razão de viscosidade.

No entanto, por fazer uso de reômetros rotacionais, as taxas de cisalhamento ficam restritas a valores abaixo de  $100 \text{ s}^{-1}$ , sendo então uma desvantagem. Além disso, esses reômetros não simulam fluxos elongacionais encontrados em extrusoras dupla rosca. Assim, não se pode concluir que exista um método absoluto para a determinação das viscosidades, pois todos eles apresentam limitações, e, portanto, depende das condições de mistura adotadas, por exemplo, exigindo um maior ou menor grau de aproximação das condições reais.

## REFERÊNCIAS

AMETEK BROOKFIELD. **More Solutions to Stick Problems. A guide to getting more from your Brookfield Viscometer & Rheometer, 2017.**

ARRIGHI, V., COWIE, J.M.G., **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials.** Third edition. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2007.

BOUSMINA, M., AIT-KADI, A., FAISANT, J. B., **Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data.** Journal of Rheology, 1998.

BU, W., HE, J. **The Effect of Mixing Time on the Morphology of Immiscible Polymer Blends.** Journal of Applied Polymer Science, Vol.62 (1996). 1445-1456.

BRETAS, E.S. , D'ÁVILA, M.D. **Reologia de Polímeros Fundidos.** 2 ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006. 280 p.

EVERAERT, V., AERTS, L., GROENINCKX, G. **Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition.** Polymer 40 (1999) 6627 – 6644.

HARRATS, C. et al. **Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces.** Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 442 p.

KHONAKDAR, H. A. et al. **Rheology, Morphology and Estimation of Interfacial Tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA Blends.** Polymer Bulletin 54 (2005) 75 – 84.

JANA, S. C., SAU, M. **Effects of viscosity ratio and composition on development of morphology in chaotic mixing of polymers.** Polymer 45 (2004) 1665-1678.

LUNA, M. S., FILIPPONE, G. **Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities.** European Polymer Journal 79 (2016) 198 - 218.

LIEBSCHER, M., TZOUNIS, L., PÖTSCHKE, P., HEINRICH, G. **Influence of the viscosity ratio in PC/SAN blends filled with MWCNTs on the morphological, electrical, and melt rheological properties.** *Polymer* 54 (2013) 6801-6808.

LYNGAAE-JORGENSEN, J., UTRACKI, L.A., **Makromol. Chem. Macromol. Symp.**, 48-49, 189, 1991.

LYNGAAE-JORGENSEN, J., RASMUSEN, K.L., CHTCHERBAKOVA, E.A., UTRACKI, L.A., **Flow induced deformation of dual-phase continuity in polymer blends and alloys. Part I,** *Poly. Eng. Sci.*, 39(6), 1060, 1999.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.** 2 ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2013.

OBLASI, O. **Interpretations of Polymer-Polymer Miscibility,** *Journal of Chemical Education*, Volume 58, Number 11, November 1981.

OMONOV, T.S. et. al. **Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios.** *Polymer* 48 (2007) 5917-5927.

PÖTSCHKE, P., PAUL, D.R., **Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends.** *J. Macromol. Sci., Part C, Polym. Rev.*, 43, 87, 2003.

ROBESON, L.M. **Polymer Blends. A Comprehensive Review.** Hanser Publishers, Munich, Germany, 2007. Hanser Gardner Publications, Inc, Cincinnati, USA, 2007.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry.** Second edition. Gebrueder Haake GmbH Dieselstasse 4, 76227 Karlsruhe, Germany. 1998.

SCOTT, C.E., JOUNG, S.K., **Viscosity ratio effects in the compounding of low viscosity, immiscible fluids into polymeric matrices.** *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1666, 1996.

SCOTT, C.E., MACOSKO C.W., **Model experiments concerning morphology development during the initial-stages of polymer blending,** *Polym. Bull.*, 26, 341, 1991; *Polymer*, 36, 461, 1995.

SCOTT, C.E., MACOSKO, C.W. **Morphology development during the initial-stages of polymer-polymer blending.** *Polymer*, 36, 461, 1995.

SHAW, M.T. **On Estimating The Zero-Shear-Rate Viscosity: Tests With PIB And PDMS.** *AIP Conference Proceedings* 1779, 070011 (2016).

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science.** Fourth edition. John Wiley & Sons, Inc, 2006.

TADMOR, Z. , GOGOS, C.G. **Principles of Polymer Processing.** Second edition. John Wiley & Sons, Inc, 2006.

THOMAS, S. et al. **Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2015.

THOMAS, S., GROENINCKX, G., **Nylon 6 ethylene propylene rubber (EPM) blends: phase morphology development during processing and comparison with literature data.** *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 (1999) 1405-1429.

VALERA, T. S., TOFFOLI, S. M., DEMARQUETTE, N. R. **Evaluation of shear rate and viscosity in torque rheometer.** *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)*, 2002.

WILLEMSE, R.C., **Co-Continuous morphologies in polymer blends: stability.** *Polymer*, 40, 2175, 1999.

WILLEMSE, R.C., POSTHUMA DEBOER, A., VAN DAM, J., GOTSIS, A.D. **Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model.** *Polymer*, 39, 5879, 1998.

WILLEMSE, R.C., SPEIJER, A., LANGERAAR, A.E., et al. **Tensile moduli of co-continuous polymer blends.** *Polymer*, 40, 6645, 1999.

WU, S., **Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects.** *Polym. Eng. Sci.* (1987) 27, p. 335.

WU, D. F *et al.* **Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends,** *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, 613–626.