

**EVANDRO NAOKI KATO**

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDAS PMMA/PS**

**São Paulo**

**2005**

**EVANDRO NAOKI KATO**

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLEND A PMMA/PS**

Trabalho de formatura para  
Graduação na Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo

Orientadora: Nicole Raymonde Demarquette

**São Paulo**

**2005**

## Agradecimentos

Agradeço à Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette e ao meu co-orientador, o doutorando Márcio Yee que cooperaram na orientação do trabalho e superação dos diversos obstáculos ao longo da minha vida acadêmica.

Aos meus pais que sempre me apoiaram nos momentos difíceis e me incentivaram para nunca desistir de meus objetivos.

## SUMÁRIO

### Lista de Tabelas

### Lista de Figuras

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| <b>1. Introdução</b>                                            | 1  |
| <b>2. Objetivos do Trabalho</b>                                 | 3  |
| <b>3. Revisão Bibliográfica</b>                                 | 3  |
| 3.1 Blendas                                                     | 3  |
| 3.1.1 Composição da blenda                                      | 4  |
| 3.1.2 Propriedades reológicas dos componentes da blenda         | 4  |
| 3.1.3 Condições de processamento da blenda                      | 5  |
| 3.1.4 Compatibilidade entre os componentes das blendas          | 5  |
| 3.1.4.1 Emulsificação da blenda                                 | 5  |
| 3.1.4.2 Estabilização da morfologia                             | 5  |
| 3.1.4.3 Redução da coalescência                                 | 6  |
| 3.2. Avaliação da tensão interfacial de blendas poliméricas     | 7  |
| 3.2.1. Modelo Baseado no Módulo Complexo $G^*$ das Blendas      | 8  |
| 3.2.2 Espectro de Relaxação das Blendas                         | 12 |
| <b>4. Materiais e Métodos</b>                                   | 13 |
| 4.1 Materiais                                                   | 13 |
| 4.2 Estudo da Morfologia                                        | 14 |
| 4.2.1 Obtenção das misturas poliméricas                         | 14 |
| 4.2.2 Prensagem das amostras                                    | 15 |
| 4.2.3 Caracterização Morfológica                                | 15 |
| 4.3. Medidas Reológicas                                         | 18 |
| 4.3.1 Reologia de blendas no regime de viscoelasticidade linear | 18 |
| <b>5. Resultados</b>                                            | 19 |

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| 5.1 Análise Morfológica..... | 19        |
| 5.2 Análise Reológica.....   | 23        |
| <b>6. Conclusão.....</b>     | <b>27</b> |
| Anexo A.....                 | 28        |
| Anexo B.....                 | 30        |
| Bibliografia.....            | 39        |

## LISTA DE TABELAS

- **Tabela 1:** Resumo das informações da síntese do agente compatibilizante.....13
- **Tabela 2:** Raio volumétrico médio ( $R_v$ ), raio numérico médio ( $R_n$ ) e polidispersidade ( $R_v/R_n$ ) das blendas do grupo A em função da concentração do agente compatibilizante.....16
- **Tabela 3:** Raio volumétrico médio, raio numérico médio e polidispersidade das blendas do grupo B em função da concentração do agente compatibilizante.....17
- **Tabela 4:** Raio volumétrico médio, raio numérico médio e polidispersidade das blendas do grupo C em função da concentração do agente compatibilizante.....18
- **Tabela 5:** Tensão Interfacial pela variação da concentração de compatibilizante do grupo de blendas A .....24
- **Tabela 6:** Tensão Interfacial pela variação da concentração de compatibilizante do grupo de blendas B.....25
- **Tabela 7:** Tensão Interfacial pela variação da concentração de compatibilizante do grupo de blendas C.....26
- **Tabela 8:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas A com 0% de compatibilizante.....28

- **Tabela 9:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas A com 2% de compatibilizante.....28
- **Tabela 10:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas A com 6% de compatibilizante.....28
- **Tabela 11:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas A com 10% de compatibilizante.....29
- **Tabela 12:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas B com 2% de compatibilizante.....29
- **Tabela 13:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante.....29
- **Tabela 14:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas B com 10% de compatibilizante.....30
- **Tabela 15:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas C com 2% de compatibilizante.....30
- **Tabela 16:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas C com 6% de compatibilizante.....30
- **Tabela 17:** Dados das medidas de  $R_v$  e  $R_n$  do grupo de blendas C com 10% de compatibilizante.....31

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: foto obtida por MEV (microscopia eletrônica de varredura) da blenda PMMA/PS com 0% de compatibilizante .....16
- Figura 2: Figura anterior modificada no *software* Adobe Photoshop 6.0 .....17
- Figura 3: Raio volumétrico médio e o raio numérico médio em função da concentração de compatibilizante adicionado à fase dispersa da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo A.....19
- Figura 4: Raio volumétrico médio e o raio numérico médio em função da concentração de compatibilizante adicionado à fase dispersa da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo B.....20
- Figura 5: Raio volumétrico médio e o raio numérico médio em função da concentração de compatibilizante adicionado à fase dispersa da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo C.....20
- Figura 6: Imagem obtida por MEV da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo A sem compatibilizante .....21
- Figura 7: Imagem obtida por MEV da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo A com a adição de 2% de compatibilizante em massa.....21
- Figura 8: Imagem obtida por MEV da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo A com a adição de 6% de compatibilizante em massa.....21

- Figura 9: Imagem obtida por MEV da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo A com a adição de 10% de compatibilizante em massa.....21
- Figura 10: Gráfico do ensaio de SAOS (*Small amplitude oscillatory shear* – Ensaio de cisalhamento à pequenas amplitudes) do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante.....22
- Figura 11: Módulos dinâmicos de perda ( $G''$ ) e de armazenamento ( $G'$ ) do ensaio de SAOS do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante.....23
- Figura 12: Gráfico de espectro de relaxação obtido pelos módulos dinâmicos do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante.....24
- Figura 13: Gráfico da tensão interfacial pela concentração de compatibilizante.....25
- Figura B 1: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 0% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,2s$ ).....33
- Figura B 2: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 2% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,6s$ ).....33
- Figura B 3: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 6% de compatibilizante ( $\tau_1 = 8,0 s$ ).....34
- Figura B 4: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 10% de compatibilizante ( $\tau_1 = 10,4s$ ).....34

- Figura B 5: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 0% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,2s$ ).....35
- Figura B 6: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 2% de compatibilizante ( $\tau_1 = 8,3s$ ).....35
- Figura B 7: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 6% de compatibilizante ( $\tau_1 = 9,9s$ ).....36
- Figura B 8: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 10% de compatibilizante ( $\tau_1 = 12,2s$ ).....36
- Figura B 9: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 0% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,1s$ ).....37
- Figura B 10: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 2% de compatibilizante ( $\tau_1 = 8,0s$ ).....37
- Figura B 11: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 6% de compatibilizante ( $\tau_1 = 15s$ ).....38
- Figura B 12: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 10% de compatibilizante ( $\tau_1 = 18,2s$ ).....38

## 1. Introdução

Em virtude do progresso da indústria polimérica foram criadas as misturas poliméricas<sup>[1]</sup> denominadas de blendas (do inglês *polymer blends*), que são obtidas através da mistura de dois ou mais tipos de polímeros resultando em um tipo de material que possui as propriedades funcionais de seus componentes. Conseqüentemente as blendas são altamente empregadas em diversas aplicações industriais por possuírem determinadas propriedades resultantes da mistura de ambos os polímeros.

As blendas poliméricas podem ser miscíveis (apresentam uma mistura homogênea devido a afinidade entre seus componentes<sup>[2]</sup>) ou imiscíveis (com a formação de fases distintas<sup>[3]</sup>). A blenda polimérica poderá apresentar uma morfologia de bastonetes ou gotas em uma matriz. O tipo de morfologia dependerá das condições de processamento nas quais as blendas serão submetidas (tempo, temperatura e taxas de deformação), da composição da blenda, das propriedades reológicas dos componentes formadores da blenda, e da tensão interfacial entre os componentes da blenda que poderá ser alterada através da adição de um compatibilizante<sup>[3]</sup>. A morfologia controla as propriedades físicas de uma blenda polimérica, portanto necessita-se estudar mais detalhadamente a compatibilização das blendas buscando o controle de suas morfologias.

As maiorias dos polímeros que formam a blenda não possuem afinidade entre si, isto é, são imiscíveis, será necessária uma estabilização entre essas diferentes fases poliméricas. Assim será necessário o processo de compatibilização que consiste na estabilidade de fases poliméricas por meio de copolímeros denominados compatibilizantes.

Para avaliar a eficiência de um compatibilizante em uma blenda é necessário um estudo da adesão entre as fases que as compõem, portanto, torna-se imprescindível a análise da tensão interfacial entre suas fases que por sua vez pode ser determinada por medidas reológicas.

## **2. Objetivos do Trabalho**

1 - Analisar a morfologia da blenda PMMA/PS (com 80% de PMMA e 20% de PS em massa na sua composição) variando a porcentagem de compatibilizante (zero, 2, 6 e 10% em massa inserido na blenda) junto com o tipo de compatibilizante a ser utilizado para cada grupo de copolímero estatístico utilizado (S/MMA de proporções 90/10-Grupo A, 75/25-Grupo B e 50/50-Grupo C).

2 - Verificar o comportamento reológico das blendas obtidas no regime de viscoelasticidade linear para se avaliar a tensão interfacial utilizando os modelos de Palierne<sup>[4]</sup> e Bousmina<sup>[5]</sup> ou estudando o espectro de relaxação das blendas<sup>[6]</sup>.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1 Blendas**

As maiorias dos polímeros são imiscíveis entre si e formam, quando misturados para obter uma blenda, um produto não homogêneo formado por duas fases distintas (bastonetes ou gotas dentro de uma matriz, com morfologia lamelar ou fibrilar)<sup>[3]</sup>. As características da morfologia das blendas poliméricas dependem principalmente de quatro fatores: a) composição da blenda; b) propriedades reológicas dos componentes da blenda; c) condições de processamento da blenda; d) compatibilidade entre os componentes da blenda. A influência desses quatro fatores na qualidade de uma morfologia de uma blenda está revisada brevemente abaixo.

### 3.1.1 Composição da blenda

Esse aspecto afeta diretamente a morfologia da blenda polimérica, pois ocorrerão variações entre a fase dispersa do polímero, a matriz de acordo com a concentração e o tipo de compatibilizante utilizado. Em blendas poliméricas binárias formadas por dois tipos de polímeros A e B, existem três tipos de morfologia, dependendo da composição utilizada:

- a) Região onde a fase A encontra-se dispersa na matriz B.
- b) Região onde a fase B encontra-se dispersa na matriz A.
- c) Região intermediária de inversão de fase onde A e B apresentam-se na forma contínua (morfologia co-continua ou lamelar).

As composições para cada região dependem da razão de viscosidades dos polímeros formadores da blenda<sup>[3]</sup>

### 3.1.2 Propriedades reológicas dos componentes da blenda

Um dos fatores principais para determinar a morfologia de uma blenda é a razão de viscosidade entre os dois polímeros que irão formar a blenda,  $\lambda = \eta_d/\eta_m$  (onde:  $\eta_d$  é a viscosidade da fase dispersa e  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz).

Wu<sup>[7]</sup> estudou o processo de quebra das gotas da fase dispersa utilizando uma extrusora de dupla rosca para obter misturas de poliamidas (PA) e politereftalato de etileno (PET) com borrachas à base de etileno-propileno, e demonstrou que o tamanho das gotas para uma morfologia de dispersão é mínimo para uma razão de viscosidade próxima a um. No entanto, o autor percebeu que para o caso de emulsão de um fluido viscoelástico em um outro fluido viscoelástico, as gotas também podem quebrar durante o processo de extrusão para uma razão de viscosidades maior que 4, devido aos efeitos elásticos, à presença de um fluxo elongacional durante o processamento.

### **3.1.3 Condições de processamento da blenda**

A morfologia é determinada pelo fluxo ao qual o material é submetido durante o processamento da blenda<sup>[3]</sup>. Quando o processo de extrusão é utilizado, o material sofre a ação do fluxo extensional que promove a tendência de formação de fibras (morfologia fibrilar). Através do recozimento da morfologia fibrilar, ativando processos de quebra e coalescência de gotas, é formada uma morfologia de dispersão de gotas<sup>[8]</sup>.

### **3.1.4 Compatibilidade entre os componentes das blendas**

A maioria das misturas poliméricas são imiscíveis resultando em uma adesão fraca entre seus componentes e uma morfologia não uniforme (quando a fase dispersa da blenda possui tamanhos muito variados). Para a estabilização entre os componentes que formam as misturas é necessário um processo denominado compatibilização, através da qual a morfologia da mistura polimérica fica mais uniforme devido à melhora na adesão interfacial.

A compatibilização de blendas poliméricas influencia a morfologia, provocando: a) uma melhora nas propriedades mecânicas; b) uma emulsificação da blenda; c) uma redução da coalescência; d) uma diminuição da tensão interfacial; e) uma melhora de adesão entre as fases; e f) uma estabilização da morfologia.

Neste trabalho foi feito o estudo da compatibilização pela incorporação de um copolímero estatístico, que reage com os outros polímeros da mistura durante o processamento da blenda.

#### **3.1.4.1 Emulsificação da blenda**

No processo de emulsificação observa-se que o tamanho da partícula dispersa é reduzido quando é adicionado um agente surfactante à mistura. No caso de blendas, isto acontece quando um compatibilizante é adicionado à mesma. Este efeito é devido à capacidade do compatibilizante de reduzir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz<sup>[9]</sup>.

O estudo do poder emulsificante de um compatibilizante pode ser mostrado pela curva do tamanho de partícula da fase dispersa pela concentração do compatibilizante utilizado, mais conhecida como curva de emulsão. Em blendas poliméricas, a adição de um agente compatibilizante resulta em uma redução do tamanho da fase dispersa. A forma da curva de emulsão é extremamente dependente do tipo de agente compatibilizante usado, e é caracterizada por uma rápida diminuição do tamanho de fase dispersa, seguida por uma obtenção de um valor de equilíbrio do tamanho da fase dispersa a uma específica concentração de agente compatibilizante.

#### **3.1.4.2 Estabilização da morfologia**

Sabe-se que o agente compatibilizante diminui a tensão interfacial entre as duas fases da blenda, aumenta a adesão, diminui os efeitos da coalescência. Assim, esses fenômenos provocam a estabilidade da morfologia<sup>[10]</sup>.

Os compatibilizantes são materiais caros (o preço deles varia de 10 a 100 vezes mais do que as dos polímeros formadores da blenda<sup>[2]</sup>), portanto, é muito importante otimizar a eficácia desses aditivos nas blendas poliméricas. A tensão interfacial pode ajudar a otimizar a concentração de compatibilizantes. Ao se determinar a curva de tensão interfacial em função da concentração de compatibilizante, obtém-se o mínimo valor de concentração de compatibilizante para qual a tensão interfacial não diminui. Este valor de concentração, juntamente com o mínimo valor de concentração de compatibilizante para o qual o raio da fase dispersa não diminui, permitem determinar

um valor crítico de concentração de compatibilizante, acima do qual o aumento de concentração de compatibilizante não ajuda à estabilização da morfologia da blenda.

#### **3.1.4.3 Redução da coalescência.**

Quando um agente compatibilizante é adicionado em uma blenda, ocorre um fenômeno de repulsão entre as moléculas do compatibilizante, localizadas na interface entre a fase dispersa e a matriz<sup>[11]</sup>. Esta repulsão faz com que as gotas não consigam aproximar-se uma das outras impedindo que se juntem. As moléculas da matriz emaranhadas com as moléculas do agente compatibilizante apresentam dificuldade para drenar o filme existente entre as partículas da fase dispersa, inibindo a coalescência. Estes dois fenômenos resultam num decréscimo da coalescência da fase dispersa quando um agente compatibilizante é adicionado a blenda.

### **3.2. Avaliação da tensão interfacial de blendas poliméricas**

A fim de avaliar a tensão interfacial entre dois polímeros é possível estudar o comportamento reológico da blenda formada por eles quando está submetida aos ensaios de SAOS (*Small amplitude oscillatory shear* – Ensaio de cisalhamento a pequenas amplitudes). Maiores detalhes sobre SAOS podem ser encontrados na apostila de reologia da disciplina de PMT2415. Os dados reológicos podem ser ajustados aos modelos de emulsão de Palierne<sup>[4]</sup> e Bousmina<sup>[5]</sup>. Estes modelos se baseiam no seguinte princípio: quando na blenda polimérica é aplicada uma tensão de cisalhamento, as gotas da fase dispersa se deformam em elipsóides, mas devido à tensão interfacial essas elipsóides voltam ao estado esférico quando se interrompe a tensão de cisalhamento por causa do fenômeno da viscoelasticidade presente nos polímeros<sup>[11]</sup>. O tempo necessário para que os elipsóides voltem ao estado esférico é diretamente proporcional à tensão interfacial entre os polímeros. Os modelos de emulsão foram desenvolvidos a partir de

um balanço entre estas duas tensões. Quando não é possível inferir a tensão interfacial através de um ajuste dos modelos de emulsão à resposta reológica da blenda, num ensaio de SAOS, a tensão interfacial entre os polímeros pode ser inferida estudando o espectro de relaxação da blenda obtido a partir dos dados reológicos do ensaio de SAOS. Nesse espectro de relaxação é possível visualizar o tempo de relaxação correspondente ao tempo que a gota deforma quando nela é aplicada uma tensão de cisalhamento.

### 3.2.1. Modelo Baseado no Módulo Complexo $G^*$ das Blendas

Existem dois tipos de modelos teóricos utilizados para prever o comportamento das blendas incompatíveis na região de viscoelasticidade linear utilizando o módulo complexo das blendas. Maiores detalhes e o desenvolvimento desses modelos estão escritos na tese de Macaúbas. São os modelos de:

**a) Palierne<sup>[4]</sup>:** O modelo de Palierne<sup>[4]</sup> prevê o comportamento reológico de uma blenda de dois líquidos viscoelásticos que quando submetidos a ensaios oscilatórios de pequenas amplitudes, há uma pequena deformação da fase dispersa da blenda que está no formato de gotas na região de viscoelasticidade linear, quando as taxas de cisalhamento e amplitude estão baixas.

Em um ensaio de cisalhamento oscilatório, o módulo complexo ( $G^*$ ) é definido como:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1)$$

Sendo ( $G'$ ) o módulo de armazenamento (sendo uma média da energia armazenada e recuperada por ciclo) e ( $G''$ ) o módulo de perda (sendo uma média da energia dissipada ou perdida) dado pelas seguintes equações:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma^o \cos(\delta)}{\gamma^o} \quad (2)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma^o \sin(\delta)}{\gamma^o} \quad (3)$$

Onde  $\sigma^o$  é a amplitude da tensão de cisalhamento,  $\gamma^o$  é a amplitude do cisalhamento.

No modelo de Palierne<sup>[4]</sup>, o módulo complexo de cisalhamento da emulsão viscoelástica ( $G^*$ ) foi formulada de modo mais abrangente:

$$G^* = i\omega\eta_m \frac{1 + \frac{3}{2} \sum_i \phi_i \frac{E_i}{D_i}}{1 - \sum_i \phi_i \frac{E_i}{D_i}} \quad (4)$$

onde:

$$E_i = 2i\omega(\eta_i - \eta_m)(19\eta_i + 16\eta_m) + 48\beta' \frac{\alpha^0}{i\omega R^2} + 32\beta'' \frac{(\alpha^0 + \beta')}{i\omega R^2} + 8 \frac{\alpha^0}{R(5\eta_i + 2\eta_m)} + \\ + 2 \frac{\beta'}{R(23\eta_i - 16\eta_m)} + 4 \frac{\beta''}{R(13\eta_i + 8\eta_m)} \quad (5)$$

e:

$$D_i = i\omega(2\eta_i + 3\eta_m)(19\eta_i + 16\eta_m) + 48\beta' \frac{\alpha^0}{i\omega R^2} + 32\beta'' \frac{(\alpha^0 + \beta')}{i\omega R^2} + 40 \frac{\alpha^0}{R(\eta_i + \eta_m)} + \\ + 2 \frac{\beta'}{R(23\eta_i + 32\eta_m)} + 4 \frac{\beta''}{R(13\eta_i + 12\eta_m)} \quad (6)$$

onde  $\alpha$  é a tensão interfacial,  $\phi_i$  é a fração volumétrica das gotas com raio  $R_i$ ,  $\eta_m$  e  $\eta_i$  são as viscosidades da matriz e da fase dispersa respectivamente; os parâmetros:  $\beta'(\omega)$  relacionado à mudança na área interfacial (compatibilizante) e  $\beta''(\omega)$  relacionado ao cisalhamento local. Uma vez que esses dois parâmetros são impossíveis de se determinar experimentalmente, eles são normalmente considerados iguais a zero.

Portanto uma blenda não compatibilizada, a eq. 4 torna-se:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad (7)$$

onde:

$$H_i = \frac{\left\{ 4 \left( \frac{\alpha}{R} \right) [2G_m^*(\omega) + 5G_i^*(\omega)] + [G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)] \right\}}{40 \left( \frac{\alpha}{R} \right) [G_m^*(\omega) + G_i^*(\omega)] [2G_i^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]} \quad (8)$$

$$R = R_v = \frac{\sum_i R_i \phi_i}{\sum_i \phi_i} \quad (9)$$

e  $R_i$  é o raio de cada gota,  $\phi_i$  a fração volumétrica da fase dispersa,  $\alpha$  é a tensão interfacial e  $G_m^*$  e  $G_i^*$  são os módulos complexos da matriz e da fase dispersa, respectivamente.

Com este modelo, analisando uma blenda de polímeros imiscíveis e conhecendo o módulo complexo de suas fases, a fração volumétrica, o tamanho de gotas e a tensão interfacial, é possível prever as propriedades de viscoelasticidade linear. Conseqüentemente se o comportamento reológico de uma blenda submetida a SAOS é ajustado aos modelos de emulsão, sendo a morfologia caracterizada, será possível inferir a tensão interfacial.

Graebing et al<sup>[6]</sup> estudaram a validade do modelo de emulsão de Palierne<sup>[4]</sup> para determinar o valor da tensão interfacial, mostrando que o modelo de Palierne<sup>[4]</sup> pode ser usado para descrever o módulo dinâmico da blenda dentro de uma larga faixa de frequência. Além disso, observaram que a equação (5) resulta em um platô distinto a baixa frequência na curva do módulo de armazenamento  $G'$ , onde o comportamento da

blenda é sensível ao mecanismo de relaxação da interface. Esse platô é chamado de platô secundário. Eles assumiram que:

- a) As pequenas deformações das partículas da fase dispersa não alteram a morfologia do sistema.
- b) A tensão interfacial é independente do cisalhamento e da variação da área interfacial, isto é, consideram  $\beta'(\omega)=0$  e  $\beta''(\omega)=0$ .

Para que a equação constitutiva de Palierne seja válida, a relação  $R_v/R_n$  (polidispersidade) deve ser menor que dois<sup>[6]</sup>, com  $R_n$  definido como:

$$R_n = \frac{\sum_i n_i R_i}{\sum_i n_i} \quad (10)$$

Onde  $R_i$  é o raio de cada gota e  $n_i$  o número de gotas com um raio de  $R_i$ .

Graebing *et al*<sup>[6]</sup> utilizaram o conceito de raio volumétrico ( $R_v$ ) e as simplificações do modelo de Palierne<sup>[4]</sup> avaliando a tensão interfacial através do melhor ajuste entre os dados experimentais e o valor teórico do módulo complexo na região de frequências onde ocorre o platô secundário em ( $G^*$ ). Graebing *et al*<sup>[6]</sup> fizeram uma estimativa teórica da região onde ocorre o platô secundário no módulo de armazenamento  $G'(\omega)$ , considerando uma mistura de dois líquidos Newtonianos com distribuição de tamanho de fase dispersa uniforme. Deste modo Graebing *et al*<sup>[6]</sup> consegue elaborar uma fórmula capaz de encontrar a tensão interfacial pelo platô secundário e o maior tempo de relaxação das gotas na fase dispersa. Este trabalho irá calcular as tensões interfaciais pelo modelo de Graebing *et al*<sup>[6]</sup>.

**b) Bousmina<sup>[5]</sup>:** Bousmina<sup>[5]</sup> levou em conta os efeitos da tensão interfacial para a reologia linear de emulsão e procurou relacionar ao platô secundário da mistura polimérica, o efeito da tensão superficial e do comportamento anisotrópico das gotas da fase dispersa. Em seu modelo, Bousmina<sup>[5]</sup> relaciona o módulo de cisalhamento complexo  $G^*(\omega)$  de uma blenda em função de sua morfologia, a tensão interfacial entre seus componentes e o módulo de cisalhamento complexo das fases puras na fórmula:

$$G_b^* = G_m^* \frac{2\left(G_i^* + \frac{\alpha}{R}\right) + 3G_m^* + 3\phi\left(G_i^* + \frac{\alpha}{R} - G_m^*\right)}{2\left(G_i^* + \frac{\alpha}{R}\right) + 3G_m^* - 2\phi\left(G_i^* + \frac{\alpha}{R} - G_m^*\right)} \quad (11)$$

onde  $G_b^*$ ,  $G_m^*$ , and  $G_i^*$  são os módulos de cisalhamento complexos da blenda, matriz e fase dispersa,  $\alpha$  é a tensão interfacial entre os componentes da blenda e  $\phi$  é a fração volumétrica da fase dispersa de raio  $R$ .

Ao comparar seu modelo com o de Palierne<sup>[4]</sup> para a blenda PS/PE, Bousmina<sup>[5]</sup> observou que os dois modelos apresentaram um comportamento viscoelástico linear muito similar.

Ambos os modelos são baseados em ensaios na região linear, considerando que às baixas frequências de oscilação, o módulo de armazenamento ( $G'$ ) da blenda é maior que os módulos das fases constituintes da blenda, ou seja, há um aumento de elasticidade da blenda.

Na região de baixas frequências, a reologia de uma emulsão é dominada pela dinâmica da interface, ocorre o fenômeno de relaxação da forma geométrica das gotas da fase dispersa, levando à ocorrência de um platô secundário na curva do módulo de armazenamento ( $G'$ ). Os dois modelos consideram que é possível avaliar a tensão interfacial de blendas a partir do melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico, na região do platô secundário na curva de  $G'$ , uma vez que se conhece a morfologia e as propriedades reológicas de cada uma das fases da blenda.

### 3.2.2 Espectro de Relaxação das Blendas

Em ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, ocorre uma deformação total das blendas em uma larga porção elástica a baixas frequências, que está relacionado à tensão interfacial entre as fases que a compõe. Baseando-se na teoria de mistura de líquidos newtonianos Gramespacher e Meissner<sup>[9]</sup> desenvolveram o cálculo de tensão interfacial utilizando o espectro de relaxação de blendas poliméricas.

O espectro de relaxação de uma blenda polimérica é a combinação dos espectros de relaxação das fases puras mais um pico correspondente à relaxação da forma das gotas da fase dispersa.

Gramespacher e Meissner<sup>[9]</sup>, determinaram que o máximo do terceiro pico de relaxação ponderado da blenda ( $\tau_1$ ) pode ser relacionado à tensão interfacial utilizando a equação:

$$\tau_1 = \tau_0 \left[ 1 + \phi \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right] \quad (12)$$

sendo

$$\tau_0 = \frac{\eta_m R}{\alpha} \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \quad (13)$$

onde  $\phi$  é a fração volumétrica da fase dispersa,  $K$  é a razão de viscosidade,  $\eta_m$  é a viscosidade de cisalhamento zero da matriz e  $\alpha$  é a tensão interfacial.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

Os polímeros utilizados neste trabalho são: Poliestireno (PS N1842) de índice de fluidez 10,4g/10min da fabricante InNova e o Polimetacrilato de Metila (PMMA DHAF) de índice de fluidez 13,0g/min da fabricante Metacril.

Os agentes compatibilizantes foram sintetizados no Instituto de Química em colaboração com a professora Dra. Denise Siqueira Petri, utilizando o método de polimerização em cadeia via radicais livres. Os monômeros de estireno e metacrilato de metila foram limpos em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH – 10%) para a retirada de impurezas e aditivos. Em seguida o agente iniciador termicamente instável, peróxido de benzoíla (BPO), foi adicionado em um frasco de vidro junto com os monômeros de estireno e metacrilato de metila nas concentrações mostradas na Tabela

1. Os componentes foram agitados manualmente para homogeneização da mistura e colocados em uma estufa à 70°C durante três dias (para perder toda umidade da amostra e não prejudicar no processamento da blenda) resultando no copolímero que foi retirado em seguida.

Tabela 1: Resumo das informações da síntese do agente compatibilizante

| <b>Compatibilizante</b> | <b>Agente iniciador</b>                      | <b>% de estireno</b> | <b>% de metacrilato de metila</b> |
|-------------------------|----------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| P(S-co-MMA) 50/50       | Peróxido de benzoíla<br>(0,5% ~ 0,15 gramas) | 50<br>(15 ml)        | 50<br>(15 ml)                     |
| P(S-co-MMA) 90/10       | Peróxido de benzoíla<br>(0,5% ~ 0,15 gramas) | 90<br>(27 ml)        | 10<br>(3 ml)                      |
| P(S-co-MMA) 75/25       | Peróxido de benzoíla<br>(0,5% ~ 0,15 gramas) | 75<br>(22,5 ml)      | 25<br>(7,5 ml)                    |

## 4.2 Estudo da Morfologia

### 4.2.1 Obtenção das misturas poliméricas

As blendas de PMMA/PS com ou sem compatibilizantes foram obtidas na concentração 80/20. As concentrações de compatibilizantes foram variadas (zero, 2, 6, 10% em massa em relação à fase dispersa) e utilizadas para verificar a influência do agente compatibilizante na morfologia de blendas e na tensão interfacial entre os polímeros.

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

Os Materiais puros foram secos numa estufa a vácuo por 12 horas à temperatura de 60°C para depois serem processadas. Todas as blendas poliméricas foram processadas numa temperatura de 200°C, velocidade de rotação de 50 rpm<sup>[10]</sup>, durante 7 minutos (a fase dispersa foi processada anteriormente, junto com o compatibilizante por um tempo de 5 minutos para melhor homogeneização dos mesmos).

Após o processamento, a câmara do misturador era aberta e a mistura polimérica foi retirada com o auxílio de uma espátula de latão, a mistura fundida era levemente pressionada em dois filmes de PET para facilitar o manuseio e então resfriadas em água.

#### **4.2.2 Prensagem das amostras**

Após o resfriamento, as amostras foram congeladas em nitrogênio líquido para se congelar a morfologia e moídas. Depois, as blendas foram secas por 24 horas a uma temperatura de 65°C numa atmosfera de vácuo constante e foram prensadas numa prensa uniaxial, da marca SIRMA, do laboratório de processamentos de Materiais Poliméricos (Poli-USP), na forma de discos (25 x 1,5 mm), à temperatura de 200°C e 180kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente. O tempo de prensagem foi de 10 minutos para cada tipo de amostra<sup>[10]</sup>.

#### **4.2.3 Caracterização Morfológica**

As amostras preparadas anteriormente foram fraturadas em nitrogênio líquido.

Para facilitar a determinação da morfologia das amostras, foi realizada a dissolução de uma das fases. Para isso, as fases dispersas foram dissolvidas em ácido ciclohexano (seletivo ao PS) por 12 horas, sob agitação contínua à temperatura ambiente. Para a limpeza da amostra, foi utilizado um limpador de banho ultra-sônico.

Para melhorar a condutividade elétrica das amostras, as faces fraturadas foram recobertas com ouro utilizando um *sputter coater*, marca *Balzers*, modelo SDC-50.

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

A determinação do tamanho de fases foi realizada com imagens obtidas por MEV. Foi utilizado o *software* Carl Zeiss Vision KS-300. A análise quantitativa baseia-se na identificação das fases dispersas, através da diferença de nível de cinza entre a fase dispersa e a matriz; por exemplo, objetos mais escuros representam a fase dispersa e os objetos mais claros representam a fase matriz, como mostra a Figura 2. Com este programa é possível obter dados sobre as frações e os diâmetros da fase dispersa.

Como foi dito acima, a fase dispersa foi dissolvida de forma a melhorar o contraste entre as fases dispersa e matriz. Entretanto, mesmo com a dissolução da fase dispersa, as imagens obtidas por MEV, foram pintadas com a cor preta, o contraste e o brilho foram alterados, através do *software* Adobe Photoshop 6.0, de forma que o *software* KS-300 pudesse melhorar e diferenciar a fase dispersa da matriz. Assim, a fase matriz ficou totalmente branca e a fase dispersa ficou preta o que facilitou o reconhecimento do formato de gotas pelo *software* KS-300. A Figura 1 apresenta uma foto obtida por MEV, sem o processo de diferenciação da matriz da fase dispersa. A Figura 2 apresenta a Figura 1 com o tratamento para melhorar e diferenciar a fase dispersa pela matriz.

Após a determinação do histograma das dimensões das gotas na fase dispersa, foi aplicada a correção Salticov<sup>[12]</sup> de forma a considerar o fato de que a superfície da fratura pode ter cortado as gotas em posições diferentes que a de maior diâmetro. A partir dos dados corrigidos por Salticov<sup>[12]</sup>, os valores do raio volumétrico médio e do raio numérico médio foram calculados.

Foram analisadas 12 tipos de amostras divididas em três grupos formados por diferentes copolímeros randômicos (90/10, 75/25 e 50/50) em quatro diferentes concentrações em massa (0, 2, 6 e 10%) de copolímero nas blendas de PMMA/PS (80% de PMMA e 20% de PS). Em cada amostra foram tiradas no mínimo 7 imagens de MEV

(para obter melhores precisões nos resultados) para serem analisadas o raio médio volumétrico ( $R_v$ ) e o raio numérico médio ( $R_n$ ).

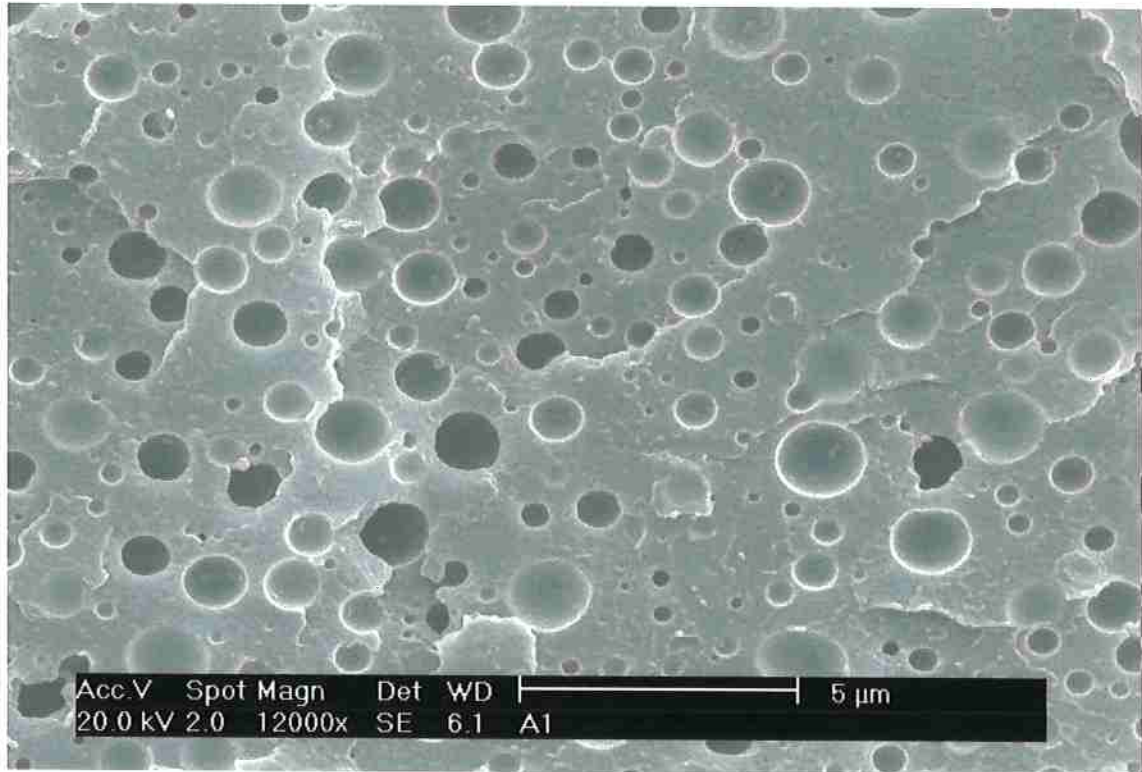


Figura 1: Foto obtida por MEV da blenda PS/PMMA com 0% de compatibilizante

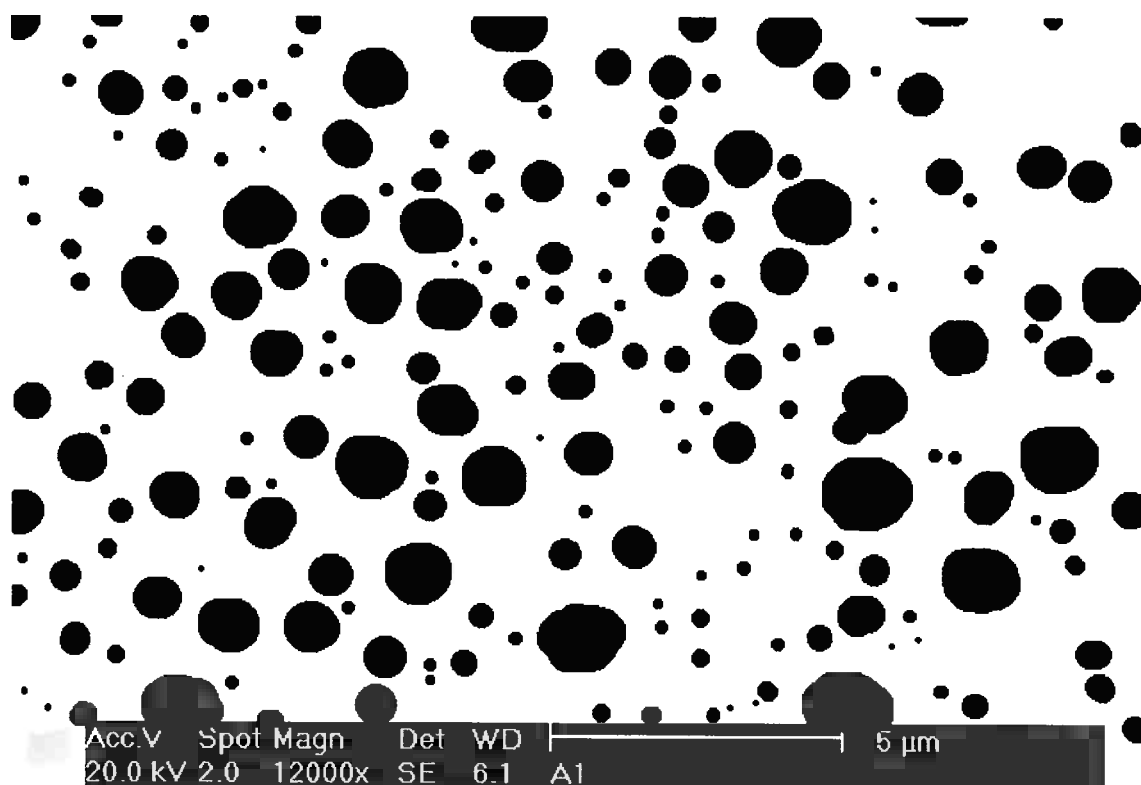


Figura 2:Foto anterior modificada no *software* Adobe Photoshop 6.0

### 4.3. Medidas Reológicas

#### 4.3.1 Reologia de blendas no regime de viscoelasticidade linear

Ao analisar o comportamento de uma blenda no ensaio de cisalhamento oscilatório, onde a temperatura e a frequência do ensaio são constantes, é possível localizar um determinado intervalo onde os módulos de perda ( $G''$ ) e armazenamento ( $G'$ ) são constantes. Essa região verifica o comportamento de viscoelasticidade linear. As regiões de viscosidade linear com relação à tensão de cisalhamento foram determinadas para duas frequências (0,1 a 500 rad/s)<sup>[10]</sup>.

Utilizando a tensão da região de viscoelasticidade linear é feito o ensaio de SAOS onde o material é submetido a uma deformação periódica tipo senoidal, variando a frequência em uma temperatura constante onde o material se encontra no estado

viscoso. Obtendo assim os dados de módulos dinâmicos de perda ( $G''$ ) e de armazenamento ( $G'$ ) que são utilizados nos modelos para o cálculo da tensão interfacial.

## 5. Resultados

### 5.1 Análise Morfológica

A caracterização morfológica foi feita a partir das fotos obtidas por MEV, modificadas, medidas no *software* Carl Zeiss Vision KS-300 e aplicada a correção Salticov<sup>[11]</sup>, os seguintes valores para o raio volumétrico ( $R_v$ ) e o raio normal ( $R_n$ ) foram obtidos:

Tabela 2: Raio volumétrico médio, raio numérico médio e polidispersidade das blendas do grupo A em função da concentração do agente compatibilizante

| Grupo A               |                    |                    |                   |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| % de compatibilizante | $R_v(\mu\text{m})$ | $R_n(\mu\text{m})$ | $R_v/R_n$         |
| 0                     | $0,602 \pm 0,071$  | $0,334 \pm 0,031$  | $1,797 \pm 0,057$ |
| 2                     | $0,475 \pm 0,047$  | $0,267 \pm 0,024$  | $1,777 \pm 0,142$ |
| 6                     | $0,449 \pm 0,022$  | $0,254 \pm 0,008$  | $1,766 \pm 0,079$ |
| 10                    | $0,405 \pm 0,062$  | $0,236 \pm 0,021$  | $1,715 \pm 0,107$ |

Tabela 3: Raio volumétrico médio, raio numérico médio e polidispersidade das blendas do grupo B em função da concentração do agente compatibilizante

| Grupo B               |                    |                    |                   |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| % de compatibilizante | $R_v(\mu\text{m})$ | $R_n(\mu\text{m})$ | $R_v/R_n$         |
| 0                     | $0,602 \pm 0,071$  | $0,334 \pm 0,031$  | $1,797 \pm 0,057$ |
| 2                     | $0,402 \pm 0,045$  | $0,212 \pm 0,016$  | $1,902 \pm 0,225$ |
| 6                     | $0,385 \pm 0,037$  | $0,217 \pm 0,029$  | $1,781 \pm 0,096$ |
| 10                    | $0,342 \pm 0,063$  | $0,193 \pm 0,020$  | $1,752 \pm 0,144$ |

Tabela 4: Raio volumétrico médio, raio numérico médio e polidispersidade das blendas do grupo C em função da concentração do agente compatibilizante

| Grupo C               |                     |                     |                   |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| % de compatibilizante | Rv( $\mu\text{m}$ ) | Rn( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn             |
| 0                     | $0,602 \pm 0,071$   | $0,334 \pm 0,031$   | $1,797 \pm 0,057$ |
| 2                     | $0,373 \pm 0,084$   | $0,205 \pm 0,042$   | $1,800 \pm 0,075$ |
| 6                     | $0,320 \pm 0,059$   | $0,179 \pm 0,027$   | $1,775 \pm 0,095$ |
| 10                    | $0,276 \pm 0,034$   | $0,162 \pm 0,014$   | $1,702 \pm 0,086$ |

Com os dados anteriores obtém-se os seguintes gráficos:

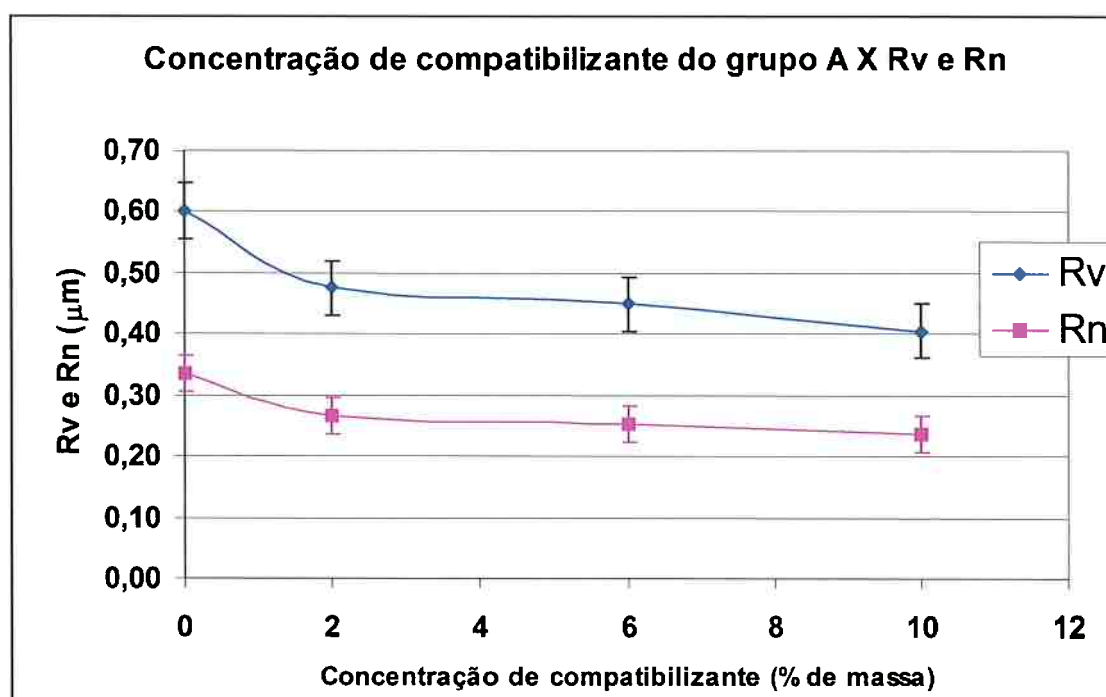


Figura 3: Raio volumétrico médio e o raio numérico médio em função da concentração de compatibilizante adicionado à fase dispersa da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo A.

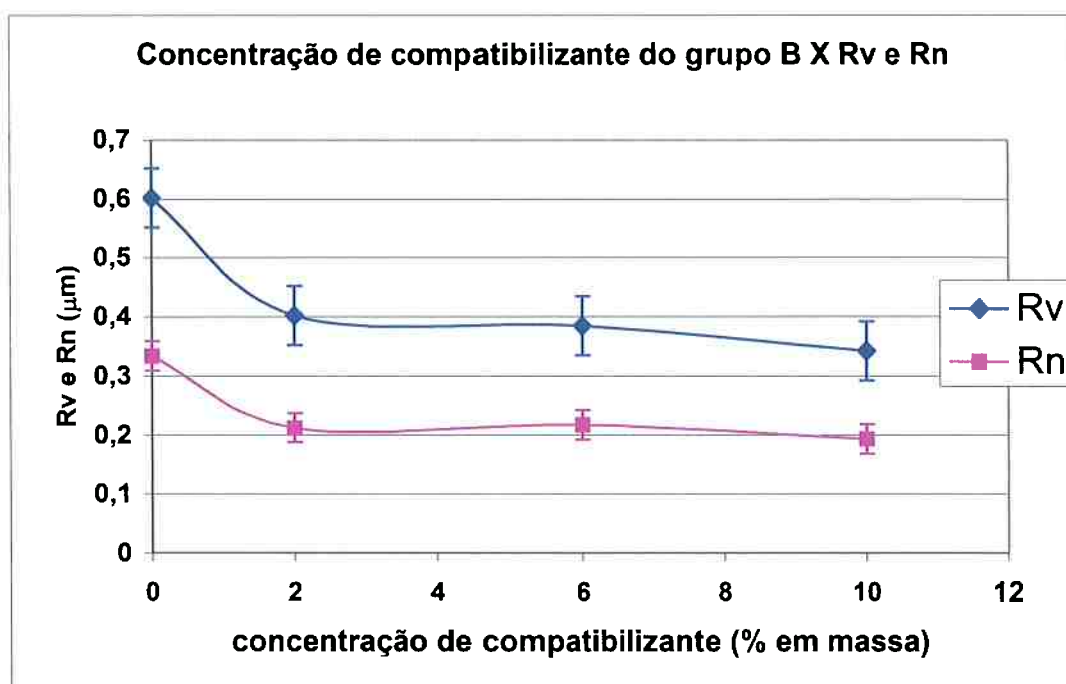


Figura 4: Raio volumétrico médio e o raio numérico médio em função da concentração de compatibilizante adicionado à fase dispersa da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo B.

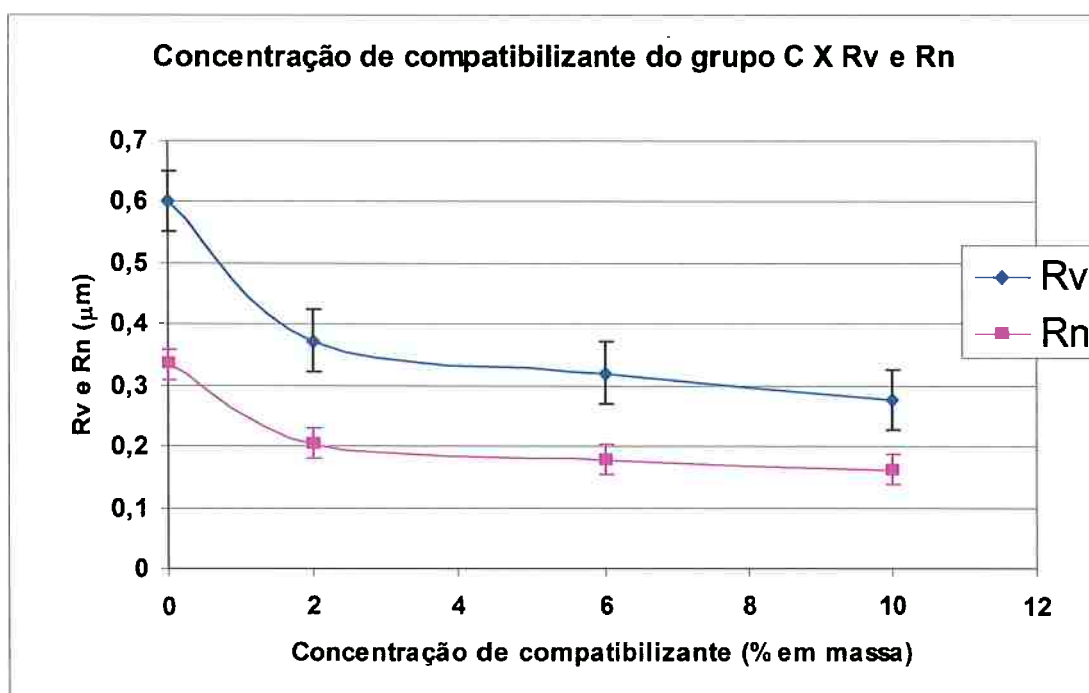


Figura 5: Raio volumétrico médio e o raio numérico médio em função da concentração de compatibilizante adicionado à fase dispersa da blenda PMMA/PS (80/20) do grupo C.

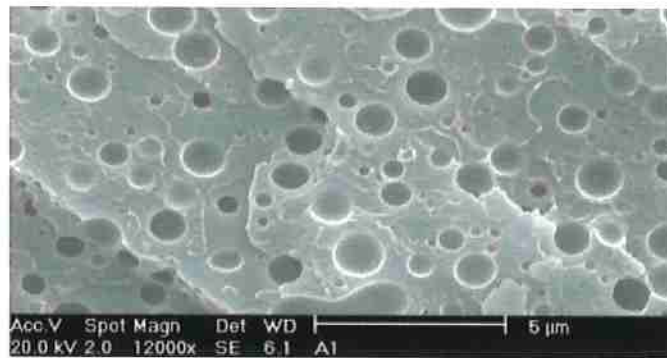


Figura 6: Imagem obtida por MEV da blenda PS/PMMA(80/20) do grupo A sem compatibilizante.

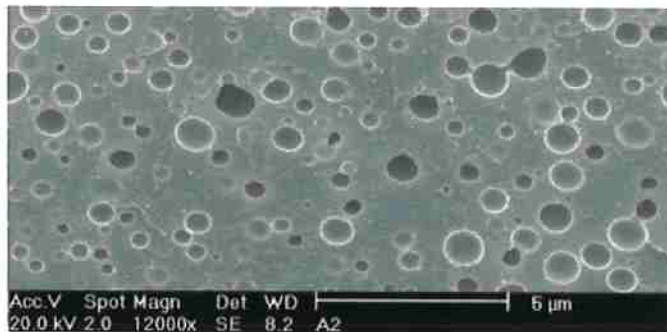


Figura 7: Imagem obtida por MEV da blenda PS/PMMA(80/20) do grupo A com a adição de 2% de compatibilizante em massa.

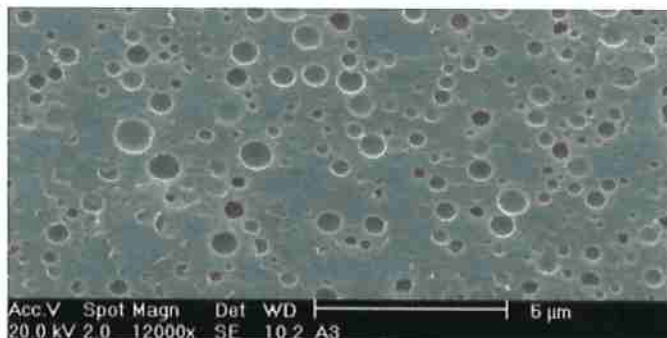


Figura 8: Imagem obtida por MEV da blenda PS/PMMA(80/20) do grupo A com a adição de 6% de compatibilizante em massa.

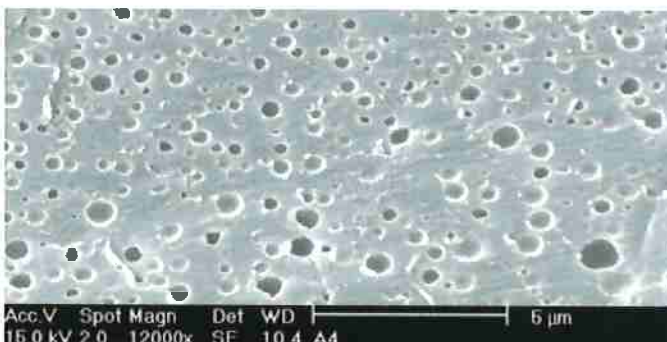


Figura 9: Imagem obtida por MEV da blenda PS/PMMA(80/20) do grupo A com a adição de 10% de compatibilizante em massa.

As Figuras anteriores (Figura 6 ~ 9 ) mostram como a morfologia varia de acordo com a adição do agente compatibilizante.

Durante a análise morfológica o grupo de blendas que apresentou o menor raio da fase dispersa ( $R_v$  e  $R_n$ ) foi o grupo de blendas A formada pelo copolímero P(S-co-MMA) 50/50.

## 5.2 Análise Reológica

Os testes de SAOS foram realizados à 200°C utilizando um reômetro de placas paralelas . Neste ensaio são obtidos: módulos dinâmicos de perda ( $G''$ ) e de armazenamento ( $G'$ ) e  $\text{Eta}^*$  como mostra a figura a seguir:

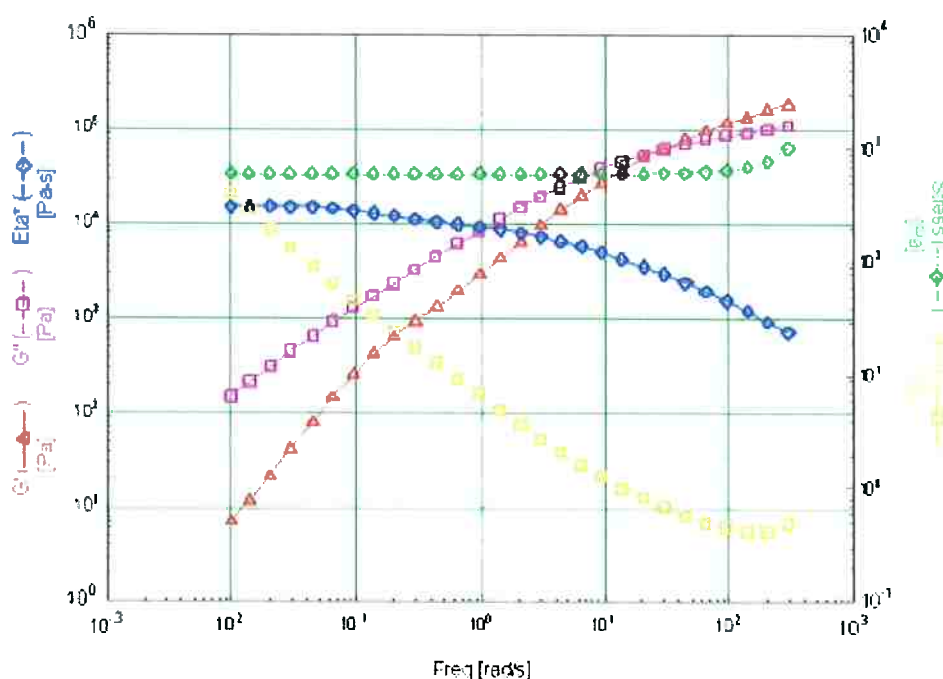


Figura 10: Gráfico do ensaio de SAOS do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante

Por estes dados analisamos os módulos dinâmicos de perda ( $G''$ ) e de armazenamento ( $G'$ ) como mostra a Figura 11 obtemos o gráfico de espectro de relaxação demonstrado na Figura 12.

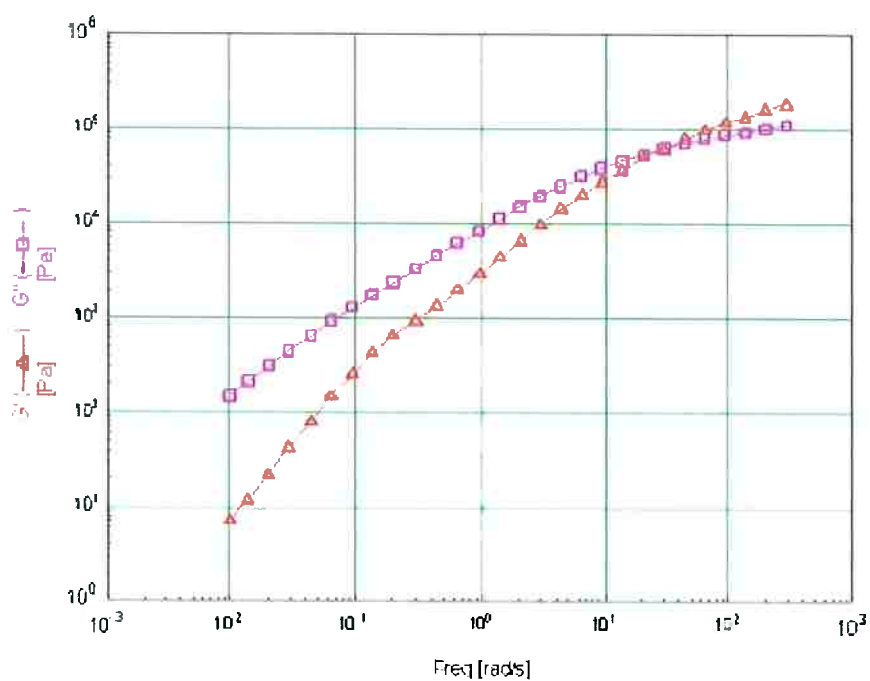


Figura 11: Módulos dinâmicos de perda ( $G''$ ) e de armazenamento ( $G'$ ) do ensaio de SAOS do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante

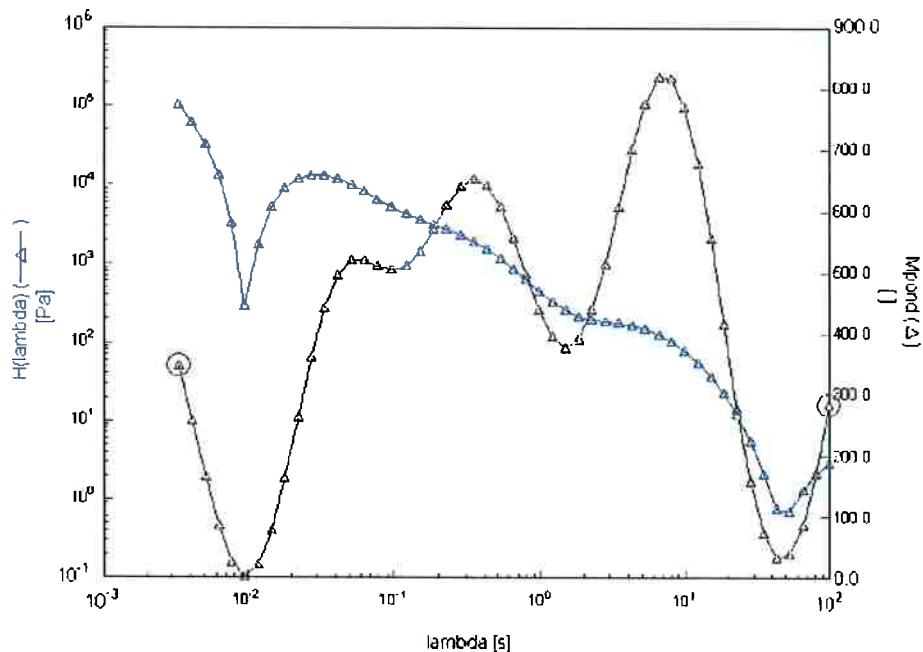


Figura 12: Gráfico de espectro de relaxação obtido pelos módulos dinâmicos do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante

Analisando o terceiro pico obtido pelo gráfico de relaxação, obtemos o tempo de relaxação da forma das gotas da fase dispersa que é necessário para o cálculo da tensão interfacial pelo modelo do espectro de relaxação utilizando as equações 12 e 13, com a viscosidade da matriz ( $\eta_m=17.500\text{Pa.s}$ ) e a razão da viscosidade ( $K=0,208$ ), com a fração da fase dispersa ( $\phi=0,2$ ) e com os respectivos tempos de relaxação, obtemos os seguintes resultados:

Tabela 5.: Tensão Interfacial pela variação da concentração de compatibilizante do grupo de blendas A

| Grupo A                                         |                            |
|-------------------------------------------------|----------------------------|
| Concentração de Compatibilizante<br>(%em massa) | Tensão Interfacial<br>mN/m |
| 0                                               | $1,84 \pm 0,19$            |
| 2                                               | $1,60 \pm 0,19$            |
| 6                                               | $1,39 \pm 0,18$            |
| 10                                              | $1,33 \pm 0,18$            |

Tabela 6: Tensão Interfacial pela variação da concentração de compatibilizante do grupo de blendas B

| Grupo B                                      |                         |
|----------------------------------------------|-------------------------|
| Concentração de Compatibilizante (%em massa) | Tensão Interfacial mN/m |
| 0                                            | $1,85 \pm 0,19$         |
| 2                                            | $1,67 \pm 0,19$         |
| 6                                            | $1,33 \pm 0,18$         |
| 10                                           | $1,18 \pm 0,17$         |

Tabela 7: Tensão Interfacial pela variação da concentração de compatibilizante do grupo de blendas C

| Grupo C                                      |                         |
|----------------------------------------------|-------------------------|
| Concentração de Compatibilizante (%em massa) | Tensão Interfacial mN/m |
| 0                                            | $1,84 \pm 0,19$         |
| 2                                            | $1,63 \pm 0,18$         |
| 6                                            | $0,96 \pm 0,18$         |
| 10                                           | $0,90 \pm 0,17$         |

Comparando os dados obtidos com os dados da tensão interfacial, percebemos que há uma melhor redução da tensão interfacial utilizando o copolímero 50/50, como mostra gráfico seguinte:

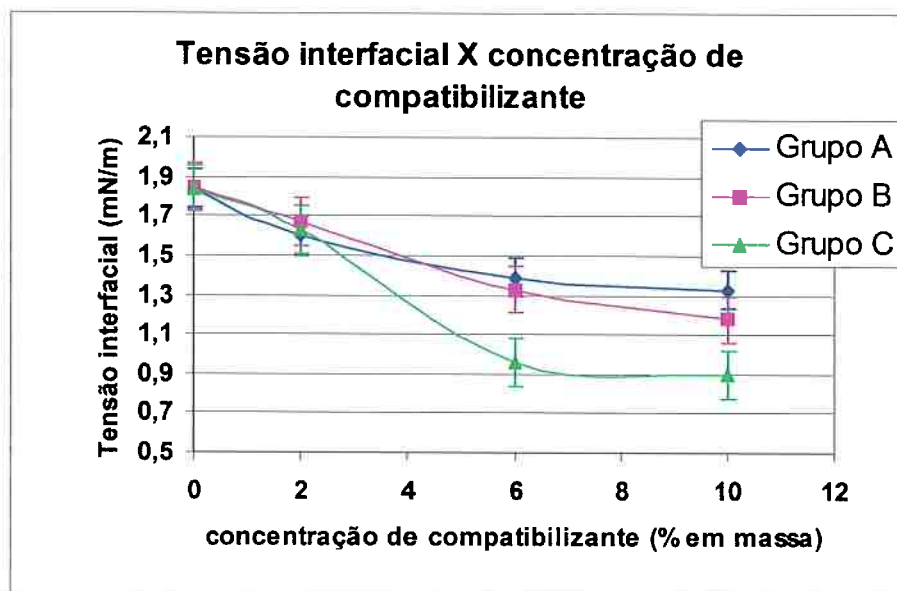


Figura 13: Gráfico da tensão interfacial pela concentração de compatibilizante.

Foi verificado que o compatibilizante C com a fração de 50/50 teve uma melhor redução na tensão interfacial.

## 6. Conclusão

Analisando morfologicamente os três grupos verificamos que o raio volumétrico do grupo de blendas C apresentou um menor tamanho em relação às outras blendas, mostrando assim que há uma maior dispersão de gotas utilizando o copolímero randômico 50/50 e as blendas de grupo B, com o copolímero randômico 75/25, e as blendas de grupo A, com o copolímero randômico 90/10, mostraram uma morfologia com um maior raio volumétrico. Foi verificado também que as blendas formadas pelos copolímeros randômicos 75/25 e 90/10 possuem uma tensão interfacial e uma morfologia mais próxima. O resultado obtido, pela análise da tensão interfacial pelo modelo de Palierne e Bousmina, é que o melhor compatibilizante para a redução do tamanho de fase dispersa é o copolímero aleatório P(S-co-MMA) 50/50.

## Anexo A

Dados numéricos obtidos pelas fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do raio numérico ( $R_n$ ) e do raio volumétrico ( $R_v$ ) dos diferentes grupos de blendas

Os dados representados a seguir foram calculados a partir das fotos de MEV, com a ajuda do o *software* Carl Zeiss Vision KS-300 e posteriormente aplicanda a correção Salticov<sup>[12]</sup>.

## **Anexo A.** Dados da morfologia do raio volumétrico (Rv) e do raio numérico (Rn)

### **Grupo de blendas A**

Tabela 8: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas A com 0% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| A0_1   | 0,497                | 0,276                | 1,799 |
| A0_2   | 0,564                | 0,319                | 1,769 |
| A0_4   | 0,756                | 0,39                 | 1,937 |
| A0_6   | 0,568                | 0,329                | 1,726 |
| A0_7   | 0,625                | 0,356                | 1,753 |
| Média  | 0,602                | 0,334                | 1,797 |
| Desvio | 0,071                | 0,031                | 0,056 |

Tabela 9: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas A com 2% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| A2_2   | 0,496                | 0,258                | 1,919 |
| A2_3   | 0,552                | 0,339                | 1,626 |
| A2_4   | 0,448                | 0,268                | 1,675 |
| A2_5   | 0,377                | 0,232                | 1,625 |
| A2_6   | 0,459                | 0,238                | 1,931 |
| A2_7   | 0,518                | 0,268                | 1,931 |
| Média  | 0,475                | 0,267                | 1,778 |
| Desvio | 0,047                | 0,024                | 0,142 |

Tabela 10: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas A com 6% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| A6_1   | 0,417                | 0,254                | 1,642 |
| A6_3   | 0,436                | 0,231                | 1,887 |
| A6_4   | 0,461                | 0,240                | 1,920 |
| A6_5   | 0,472                | 0,244                | 1,934 |
| A6_6   | 0,430                | 0,225                | 1,913 |
| A6_8   | 0,482                | 0,244                | 1,978 |
| Média  | 0,450                | 0,255                | 1,766 |
| Desvio | 0,022                | 0,008                | 0,079 |

## **Anexo A. Dados da morfologia do raio volumétrico (Rv) e do raio numérico (Rn)**

Tabela 11: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas A com 10% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| A10_1  | 0,410                | 0,222                | 1,849 |
| A10_2  | 0,453                | 0,230                | 1,973 |
| A10_3  | 0,425                | 0,244                | 1,741 |
| A10_4  | 0,313                | 0,188                | 1,662 |
| A10_5  | 0,330                | 0,193                | 1,710 |
| A10_7  | 0,306                | 0,198                | 1,541 |
| Média  | 0,373                | 0,213                | 1,754 |
| Desvio | 0,057                | 0,019                | 0,110 |

### **Grupo de blendas B**

Tabela 12: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas B com 2% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| B2_1   | 0,405                | 0,196                | 1,984 |
| B2_2   | 0,484                | 0,224                | 1,991 |
| B2_3   | 0,358                | 0,196                | 1,827 |
| B2_4   | 0,425                | 0,186                | 1,977 |
| B2_5   | 0,452                | 0,245                | 1,849 |
| B2_6   | 0,312                | 0,214                | 1,461 |
| B2_7   | 0,377                | 0,224                | 1,686 |
| Média  | 0,402                | 0,212                | 1,902 |
| Desvio | 0,045                | 0,016                | 0,225 |

Tabela 13: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas B com 6% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| B6_1   | 0,427                | 0,238                | 1,794 |
| B6_2   | 0,386                | 0,195                | 1,978 |
| B6_3   | 0,454                | 0,253                | 1,791 |
| B6_4   | 0,351                | 0,185                | 1,894 |
| B6_5   | 0,375                | 0,230                | 1,627 |
| B6_6   | 0,300                | 0,169                | 1,768 |
| B6_7   | 0,405                | 0,251                | 1,613 |
| Média  | 0,385                | 0,217                | 1,781 |
| Desvio | 0,037                | 0,029                | 0,096 |

## **Anexo A. Dados da morfologia do raio volumétrico (Rv) e do raio numérico (Rn)**

Tabela 14: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas B com 10% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| B10_1  | 0,292                | 0,179                | 1,631 |
| B10_2  | 0,289                | 0,184                | 1,569 |
| B10_3  | 0,460                | 0,238                | 1,936 |
| B10_4  | 0,247                | 0,153                | 1,615 |
| B10_5  | 0,318                | 0,188                | 1,686 |
| B10_6  | 0,389                | 0,206                | 1,883 |
| B10_7  | 0,398                | 0,205                | 1,940 |
| Média  | 0,342                | 0,193                | 1,752 |
| Desvio | 0,063                | 0,020                | 0,144 |

### **Grupo de blendas C**

Tabela 15: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas C com 2% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| C2_1   | 0,308                | 0,164                | 1,876 |
| C2_2   | 0,179                | 0,114                | 1,575 |
| C2_3   | 0,338                | 0,192                | 1,762 |
| C2_4   | 0,419                | 0,224                | 1,873 |
| C2_5   | 0,409                | 0,227                | 1,800 |
| C2_6   | 0,471                | 0,254                | 1,859 |
| C2_7   | 0,486                | 0,262                | 1,853 |
| Média  | 0,373                | 0,205                | 1,800 |
| Desvio | 0,084                | 0,042                | 0,075 |

Tabela 16: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas C com 6% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| C6_1   | 0,224                | 0,143                | 1,562 |
| C6_2   | 0,354                | 0,185                | 1,914 |
| C6_3   | 0,380                | 0,202                | 1,876 |
| C6_4   | 0,293                | 0,163                | 1,794 |
| C6_5   | 0,432                | 0,234                | 1,849 |
| C6_6   | 0,245                | 0,138                | 1,776 |
| C6_7   | 0,314                | 0,190                | 1,656 |
| Média  | 0,320                | 0,179                | 1,775 |
| Desvio | 0,059                | 0,027                | 0,095 |

**Anexo A.** Dados da morfologia do raio volumétrico (Rv) e do raio numérico (Rn)

Tabela 17: Dados das medidas de Rv e Rn do grupo de blendas C com 10% de compatibilizante

|        | Rv ( $\mu\text{m}$ ) | Rn ( $\mu\text{m}$ ) | Rv/Rn |
|--------|----------------------|----------------------|-------|
| C10_1  | 0,255                | 0,143                | 1,783 |
| C10_2  | 0,214                | 0,141                | 1,516 |
| C10_3  | 0,296                | 0,176                | 1,677 |
| C10_4  | 0,265                | 0,160                | 1,651 |
| C10_5  | 0,331                | 0,184                | 1,806 |
| C10_6  | 0,252                | 0,152                | 1,662 |
| C10_7  | 0,320                | 0,176                | 1,820 |
| Média  | 0,276                | 0,162                | 1,702 |
| Desvio | 0,034                | 0,014                | 0,086 |

## Anexo B

### **Curvas reológicas adicionais do espectro de relaxação das blendas PMMA/PS variando a porcentagem de compatibilizante**

As curvas reológicas do espectro de relaxação obtidas pelo ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes são mostradas neste anexo. Estes resultados foram utilizados para determinar a tensão interfacial das blendas PMMA/PS.

## Anexo B. Curvas Reológicas: Espectro de Relaxação das Blendas

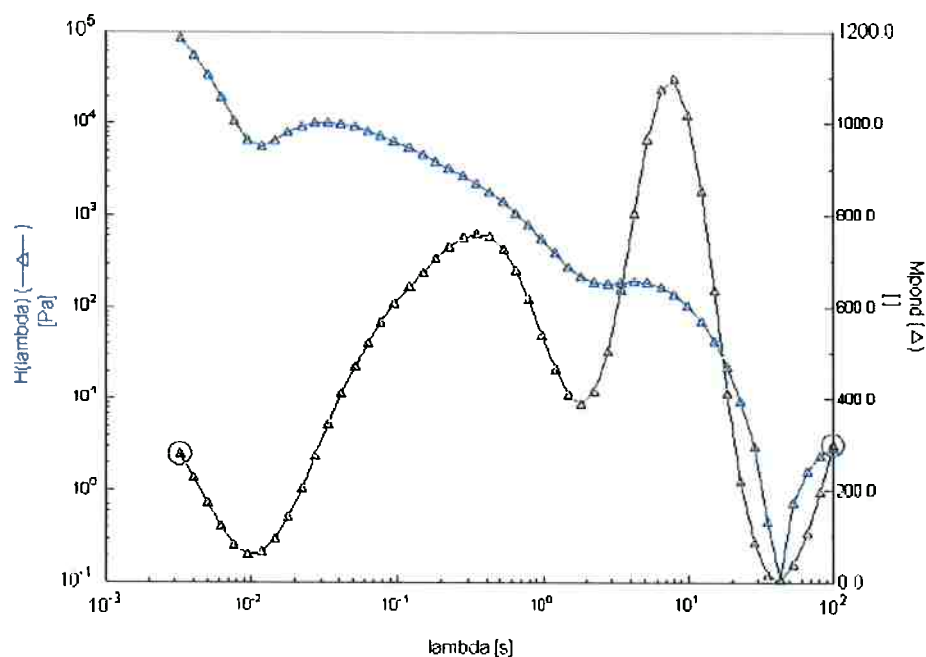


Figura B.1: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 0% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,2$ s).

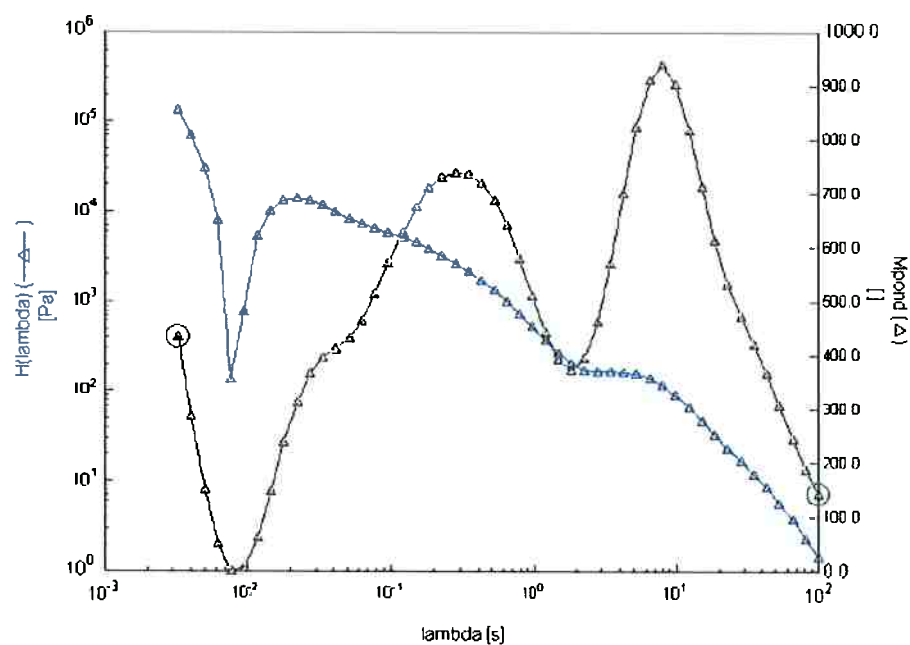


Figura B.2: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 2% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,6$ s).

## Anexo B. Curvas Reológicas: Espectro de Relaxação das Blendas

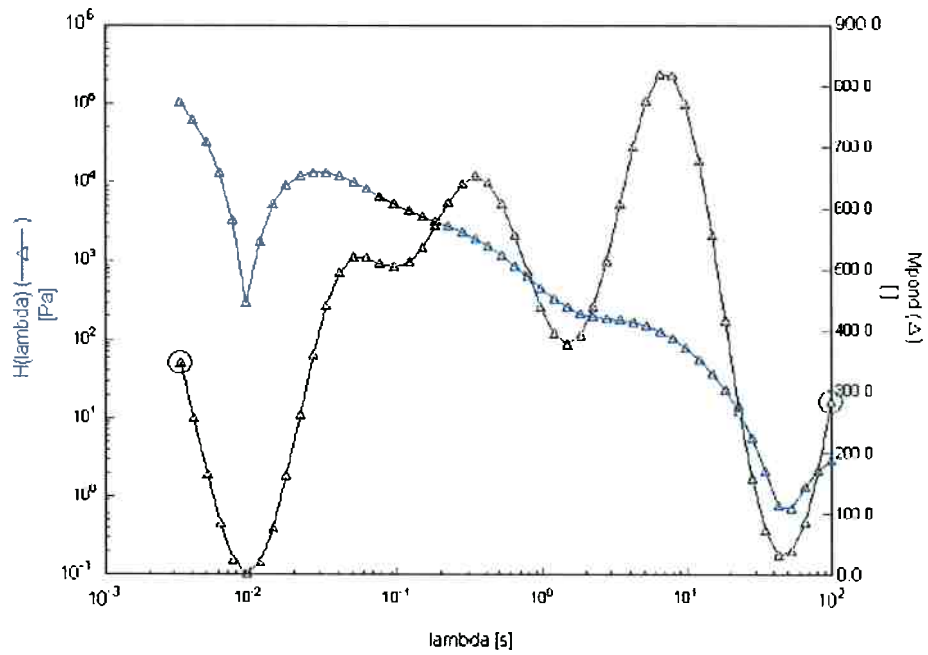


Figura B.3: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 6% de compatibilizante ( $\tau_1 = 8,0$  s).

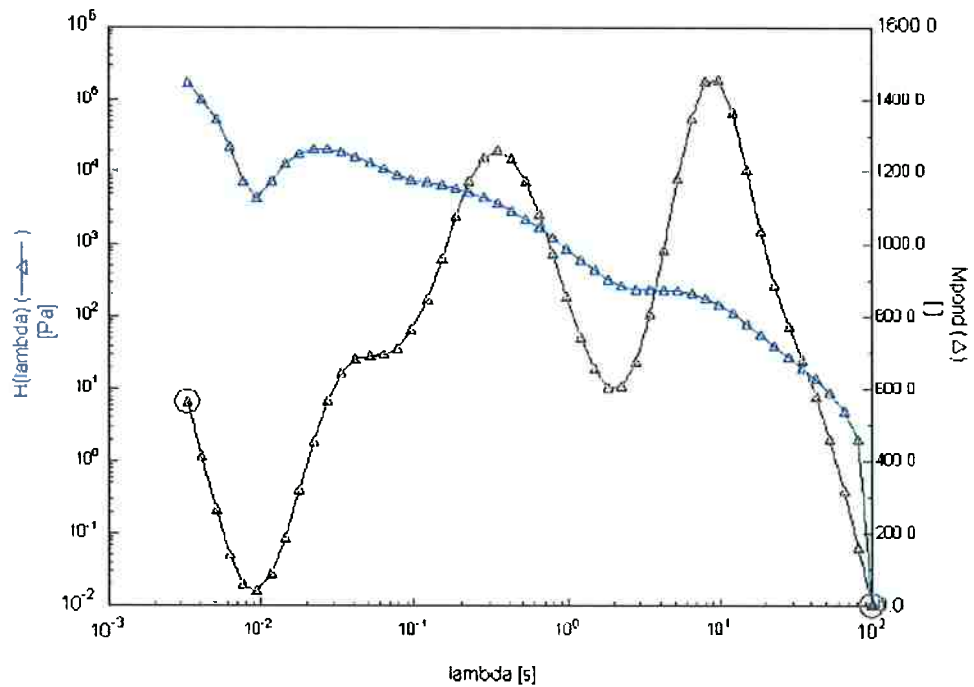


Figura B.4: Espectro de relaxação da blenda do grupo A com 10% de compatibilizante ( $\tau_1 = 10,4$  s).

## Anexo B. Curvas Reológicas: Espectro de Relaxação das Blendas

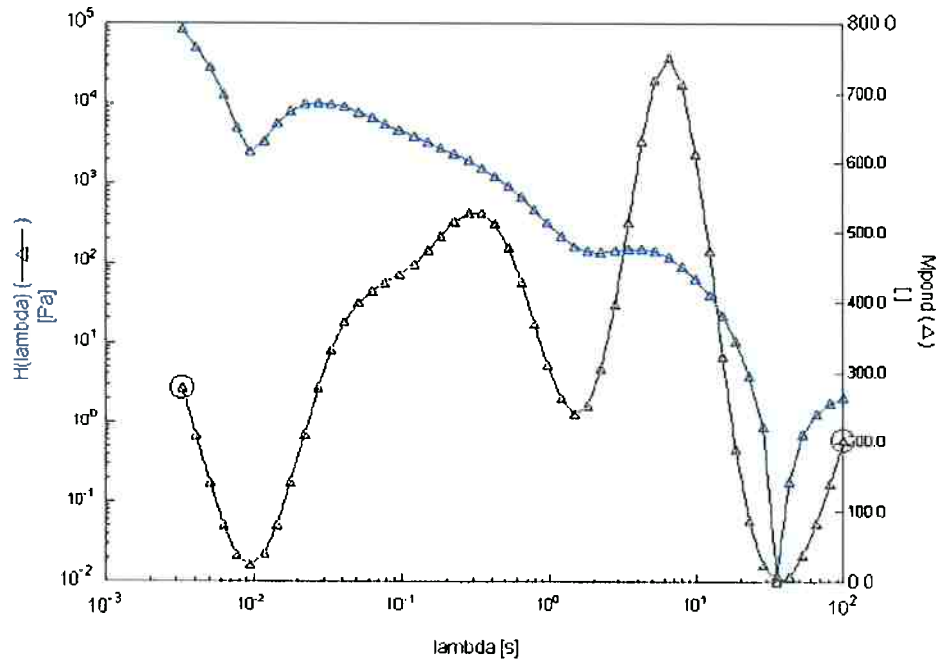


Figura B.5: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 0% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,2$ s).

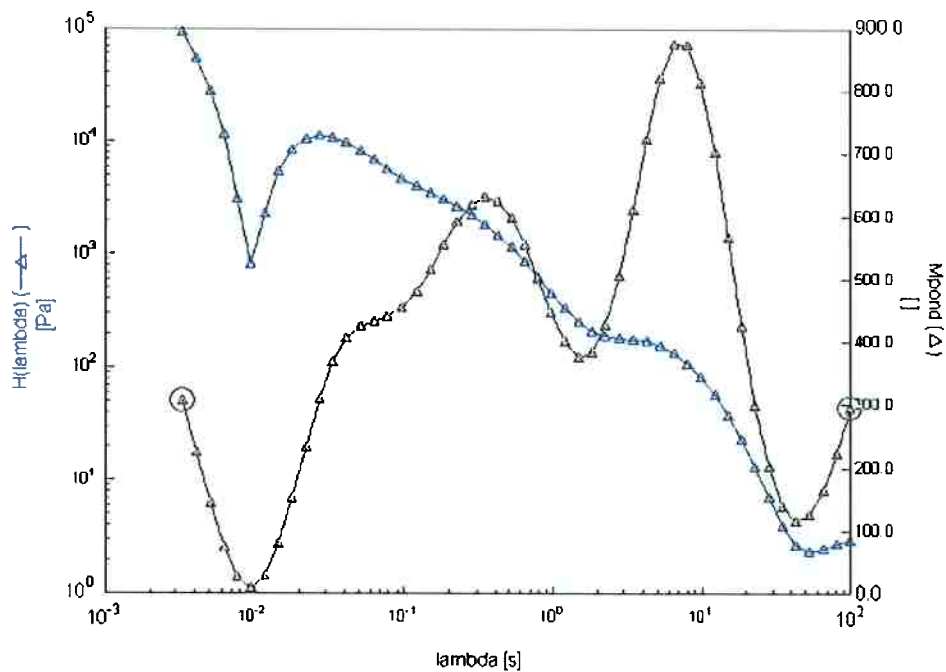


Figura B.6: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 2% de compatibilizante ( $\tau_1 = 8,3$ s).

## Anexo B. Curvas Reológicas: Espectro de Relaxação das Blendas

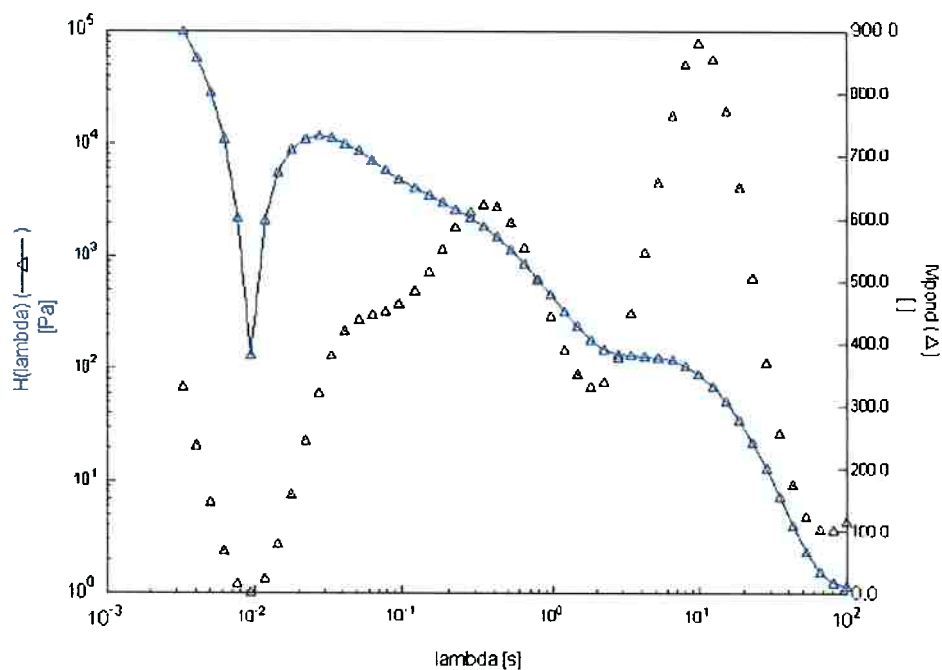


Figura B.7: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 6% de compatibilizante ( $\tau_1 = 9,9$ s).

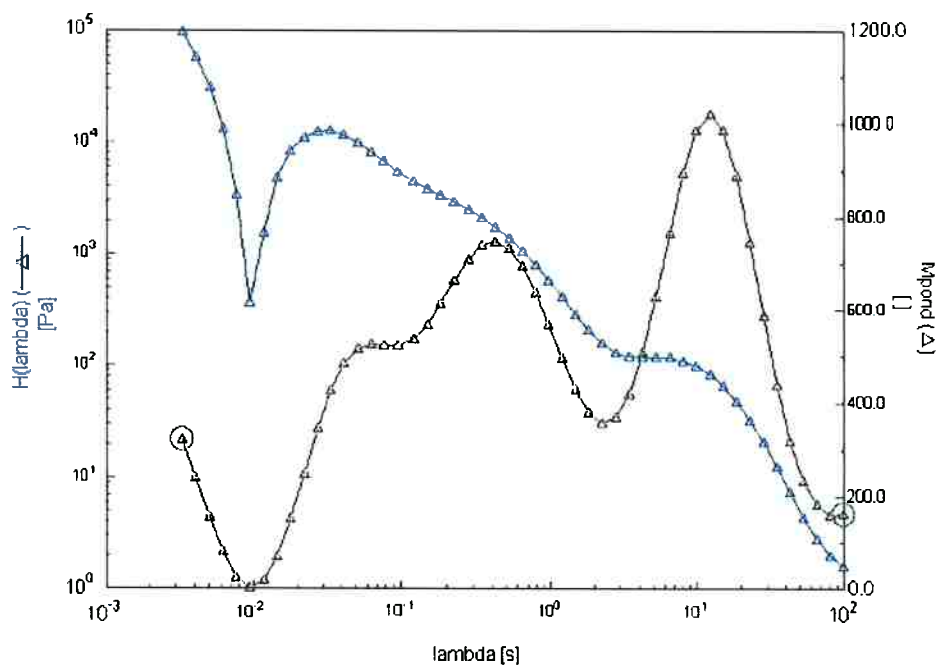


Figura B.8: Espectro de relaxação da blenda do grupo B com 10% de compatibilizante ( $\tau_1 = 12,2$ s).

## Anexo B. Curvas Reológicas: Espectro de Relaxação das Blendas

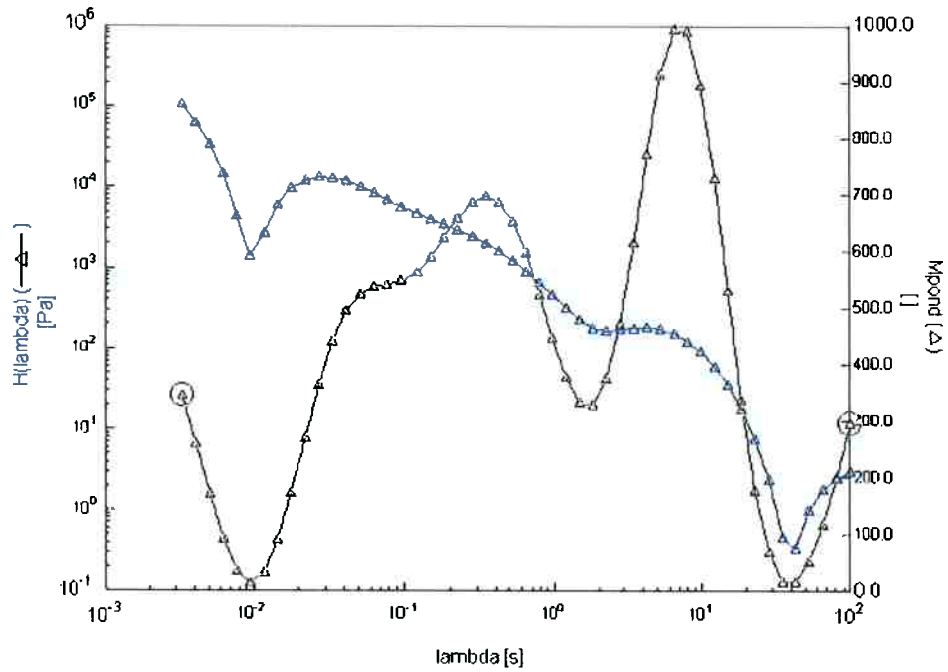


Figura B.9: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 0% de compatibilizante ( $\tau_1 = 7,1$ s).

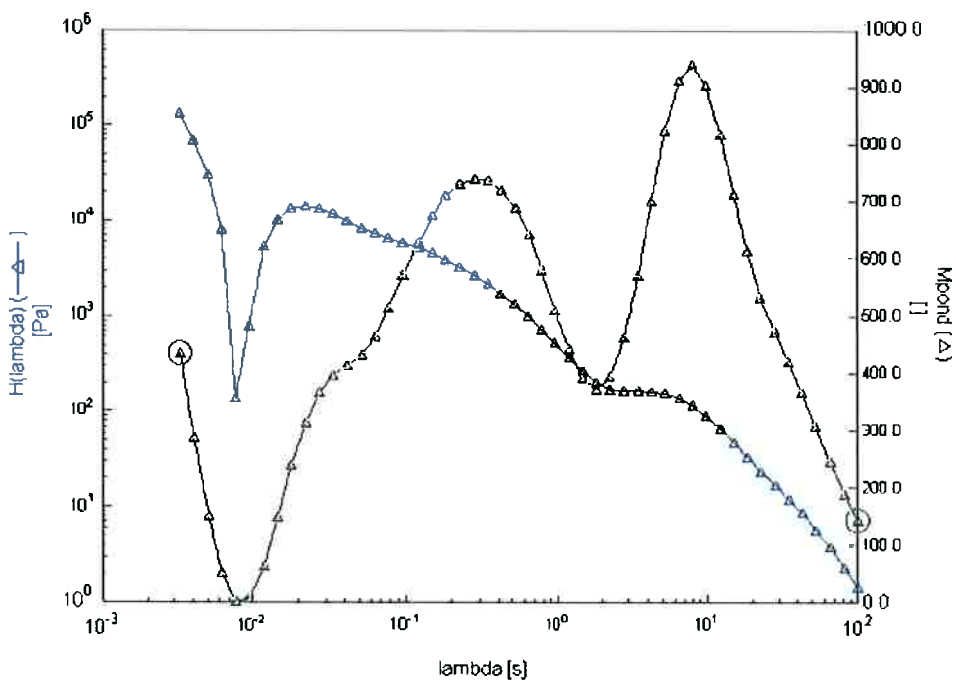


Figura B.10: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 2% de compatibilizante ( $\tau_1 = 8,0$ s).

## Anexo B. Curvas Reológicas: Espectro de Relaxação das Blendas

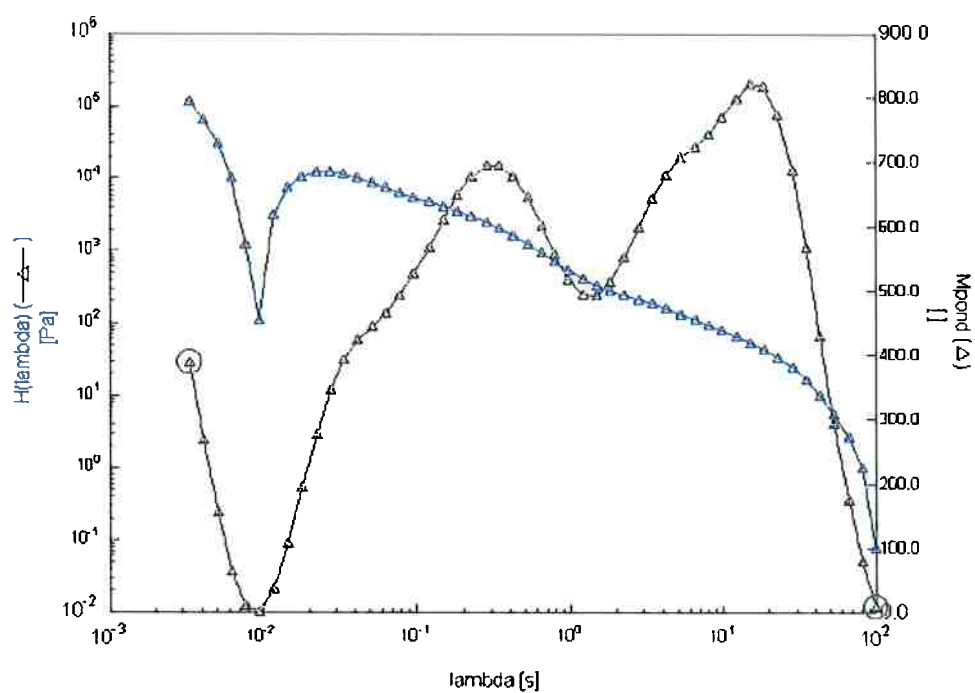


Figura B.11: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 6% de compatibilizante ( $\tau_1 = 15s$ ).

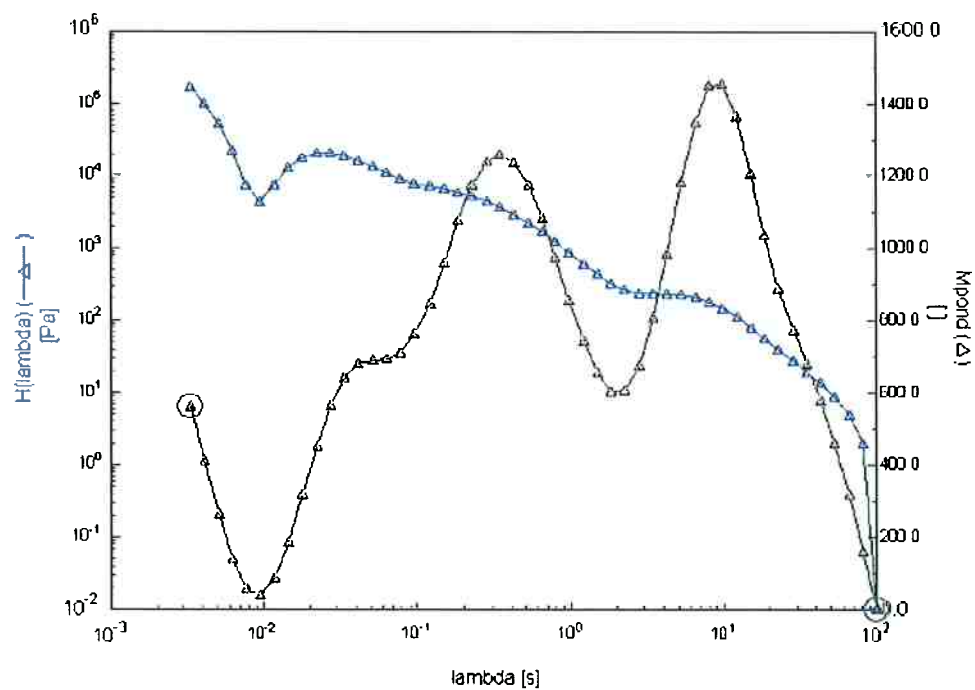


Figura B.12: Espectro de relaxação da blenda do grupo C com 10% de compatibilizante ( $\tau_1 = 18,2s$ ).

## Bibliografia

- [1]. UTRACKI, L.A. "**Polymer alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**", Hanser Verlag, munich, Viena, New York, Hanser, 1990.
- [2]. UTRACKI, L.A. "**Commercial Polymer Blends**", 1<sup>o</sup> Ed., Chapman e Hall, London, Weinhein, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1998.
- [3]. DEMARQUETTE, N. R.: Apostila da disciplina PMT5825 Blendas Poliméricas. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, 2003.
- [4]. PALIERNE, J.F.: Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension, **Rheologica Acta**, v.29, p.204, 1990.
- [5]. BOUSMINA, M.: Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions, **Rheologica Acta**, v. 38, p. 73, 1999.
- [6]. GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J. F.: Linear viscoelasticity behavior of some incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties, J. of Physique IV, v.3, p. 1525, 1993.
- [7]. WU, S.: "Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects. **Polym. Eng . Sci.**, v. 27 (5), p.335, 1987.
- [8]. WALLHEINKE, K.; POTSCHEKE, P.; MACOSKO, C. W.; STUTZ, H.: Coalescence in blends of thermoplastic polyurethane with polyolefins, **Polym. Eng. Sci.**, v. 39 (6), p. 1022, 1999.
- [9]. FAVIS, B.D.: "Factors Influencing the morphology of Immiscible Polymer Blends in melt Processing" Editado por Paul, D.R. e Bucknall, C. B.: **Polymer Blends** v.

1: Formulation, John Wiley e Sons, New York, Chichester, Weinhein, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000.

[10]. MACAÚBAS, P.H.P.; DEMARQUETTE, N. R.: Influence of coalescence and interfacial tensions of immiscible polypropilene/polystyrene blends modified with triblock copolymers, **Polymer**, v.42, p2543, 2001.

[11]. SCOTT, C.E.; MACOSKO, C.W: Morphology development during reactive and non-reactive blending of an ethylene-propylene rubber with two thermoplastic matrices, **Polymer**, v.35(25), p. 5422, 1994.

[12]. E. E. UNDERWOOD, editor. **Quantitative stereology**. Addison-Wesley, 1970.

[13]. BOUSMINA, M.; BATAILLE, P.; SAPIEHA, S.; SCHREIBER, H. P.: Comparing the effect of corona treatment and block copolymer addition on rheological properties of polystyrene/polyethylene blends, *J. of Rheology*, v. 39 (3), p. 499, 1995.

[14]. DEVI,S.: SATHE, S.N.; RAO, K.V., *Journal of Applied Polymer Science*, v.61, p 67,1996.

[15]. YEE, M.: Estudo da influência da adição do copolímero randômico P(S-CO-MMA) no comportamento reológico da blenda polimérica PMMA/PS.

[16]. DEMARQUETTE, N.R., KAMAL, MR.: "Effect of maleation on the interface between ethylene vinyl alcohol copolymer and polypropylene". **J. Appl. Polym. Sci** vol. 70, p.75, 1998.

[17]. SOUZA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N. R.: Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends. **Polymer**, 2002, 43.

[18]. CALVÃO, Patrícia Schmid; DEMARQUETTE, N. R. Estudo das propriedades reológicas e morfologia da blenda PS/PMMA : efeito da composição e da razão de viscosidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS., Belo Horizonte, 2003.