

ANÁLISE DO PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS UTILIZANDO REOMETRIA CAPILAR

Roberto Guimarães Pereira

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói, RJ, e-mail: temrobe@vm.uff.br

Anton Benirschke

Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói, RJ

***Resumo.** A reometria capilar é hoje uma das principais ferramentas utilizadas na caracterização reológica e na simulação do processamento de polímeros fundidos. Este trabalho apresenta uma investigação sobre a influência das correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch sobre dados obtidos em reômetro capilar. Estes resultados corrigidos muitas vezes não são utilizados, por serem, estas correções, de difícil e demorada aplicação. Hoje em dia, com a utilização de modernos reômetros, estas correções podem ser aplicadas mais facilmente. Os materiais analisados neste trabalho foram os seguintes: Copolímero de Estireno, Butadieno e Acrilonitrila (ABS), Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS), todos virgens e utilizados nas temperaturas correspondentes ao seu processamento. A análise do processamento de polímeros utilizando reometria capilar possibilita a fabricação de peças de forma mais otimizada.*

***Palavras-chave:** Reologia, Reometria Capilar, Polímeros Fundidos, Correção de Bagley, Correção de Weissenberg-Rabinowitsch.*

1. INTRODUÇÃO

A extrusão e a injeção são processos de fabricação de grande importância na Indústria de Transformação de Plásticos. Nestes processos, os polímeros são submetidos a diversas taxas de cisalhamento durante a produção de inúmeras peças. O conhecimento da viscosidade dos polímeros durante o processo de fabricação é de fundamental importância de modo a garantir a qualidade do produto final.

A viscosimetria capilar ainda permanece como o método mais comum e preciso para se determinar a viscosidade de um fluido. Equipamentos com princípios bastante semelhantes aos reômetros capilares atuais foram utilizados por Hagen⁽¹⁾, na Alemanha em 1839, e por Poiseuille⁽²⁾, na França em 1840.

Atualmente, a utilização de reômetros capilares para a determinação da viscosidade de polímeros se mostra vantajosa, fornecendo resultados mais precisos que outros tipos de equipamentos. Nestes reômetros, o material testado, por estar confinado, não está sujeito às ações da atmosfera (como oxidação do material e evaporação de solvente, por exemplo), e, principalmente, por permitir que o processamento de polímeros seja simulado em laboratório, determinando, por exemplo, as condições críticas de processamento de um material.

No entanto, os resultados obtidos por este tipo de equipamento requerem algumas correções que na grande maioria das vezes não eram levadas em consideração. Hoje em dia, com a utilização de reômetros mais modernos, a correção dos resultados se tornou muito mais rápida e simples de ser executada. A utilização destes resultados é imprescindível, por exemplo, nos processos de extrusão e injeção de plásticos.

2. CORREÇÃO DE RESULTADOS EM REÔMETROS CAPILARES

2.1. Correção de Bagley

Os dados obtidos a partir de um teste realizado em um reômetro que utiliza uma matriz capilar de seção circular requerem uma correção no que diz respeito aos efeitos de entrada e saída desta matriz, que provocam um erro na leitura da perda de carga, influenciando assim os resultados obtidos. Nestes reômetros, um sensor de pressão é colocado próximo à entrada do capilar. A seção reta do capilar utilizado é tão pequena que impossibilita a colocação de um sensor de dimensões normais no interior do capilar (geralmente, de 1 a 2 mm de diâmetro). A perda de carga (ou queda de pressão) requerida para a determinação da tensão de cisalhamento, é, sob estas condições de teste, determinada somente pela diferença de pressão entre a entrada do capilar e a pressão atmosférica atuante na saída do capilar.

No entanto, o valor medido pelo sensor de pressão não é causado somente pela resistência do material fundido ao passar pelo capilar durante um escoamento forçado, mas também, devido a uma grande perda de energia (pressão) resultante:

- a) de um inevitável escoamento turbulento na região de entrada do capilar causado pela redução abrupta do diâmetro quando o fluido passa do reservatório para o capilar.
- b) da aceleração sofrida pela massa do fluido ao passar do reservatório para o capilar.
- c) das propriedades elásticas do material fundido que temporariamente absorve e armazena parte da energia que lhe é fornecida para que passe através do capilar. Esta energia absorvida é totalmente recuperada quando o material fundido deixa o capilar, resultando no fenômeno conhecido como “*die-swell*” (aumento do diâmetro do material extrudado ao deixar o capilar).

Efeitos de entrada deste tipo não precisam ser levados em conta quando os testes são realizados em reômetros que utilizam matrizes capilares de seção retangular (*slit capillary dies*). Nestes casos, é possível que se coloque 2 ou até mesmo 3 sensores de pressão ao longo do comprimento do capilar, eliminando assim os efeitos de entrada.

Em 1957, Bagley⁽³⁾ sugeriu um método para que os resultados obtidos possam ser corrigidos. Este método requer que sejam realizados testes com o mesmo tipo de polímero mas com vários capilares (no mínimo 2), todos com o mesmo diâmetro. Todos os testes realizados devem ser idênticos, diferindo apenas na razão comprimento/diâmetro (L/D) dos capilares utilizados.

Os testes realizados com estes capilares possuem, obviamente, os mesmos efeitos de entrada. Quanto menor for a relação L/D, maior será o erro percentual na leitura do valor da viscosidade devido aos efeitos de entrada. Bagley descobriu que plotando os valores de ΔP para uma dada taxa de deformação e diferentes valores de L/D obtém-se um linha reta no diagrama $\Delta P \times L/D$. Esta linha pode ser extrapolada até interceptar a ordenada em ΔP_c (corrigido). Esta é a perda de pressão devido aos efeitos de entrada para um capilar de comprimento igual a zero (L/D = 0). Frequentemente, para a realização da correção de Bagley, é utilizada uma matriz com a relação L/D aproximadamente igual a zero (matriz orifício), não sendo necessária a utilização do diagrama $\Delta P \times L/D$.

2.2. Correção de Weissenberg-Rabinowitsch

A correção de Bagley, mencionada anteriormente, está relacionada apenas com a utilização de matrizes capilares de seção circular. Para matrizes de seção circular e matrizes de seção retangular,

uma outra correção é necessária quando o fluido que está sendo analisado possui características não-Newtonianas, como por exemplo, todos os polímeros fundidos.

As equações de Hagen-Poiseuille, usadas para a caracterização de fluidos Newtonianos, tem que ser corrigidas levando-se em conta a relação particular entre a tensão aplicada e a vazão volumétrica resultante em fluidos não-Newtonianos.

A vazão volumétrica, Q , é definida como:

$$Q = \int_0^R 2\pi r \cdot v(r) \cdot dr \quad (1)$$

Integrando-se parcialmente, tem-se:

$$Q = \left[\pi r^2 \cdot v(r) \right]_0^R - \int_0^R \pi r^2 \cdot \frac{dv}{dr} \cdot dr = - \int_0^R \pi r^2 \cdot \frac{dv}{dr} \cdot dr \quad (2)$$

Como a tensão τ varia linearmente com o raio r de um valor máximo τ_w na parede até zero no centro do capilar, tem-se que:

$$\frac{\tau}{\tau_w} = \frac{r}{R} \quad \text{ou} \quad \frac{d\tau}{\tau_w} = \frac{dr}{R} \rightarrow dr = \frac{d\tau}{\tau_w} \cdot R \quad (3)$$

Esta relação é válida tanto para fluidos Newtonianos como para fluidos não-Newtonianos.

A taxa de deformação é altamente dependente das características não-Newtonianas do fluido e, portanto, varia não-linearmente com o raio r .

A taxa de deformação verdadeira, $\dot{\gamma}_t$, como função de r é:

$$\dot{\gamma}_t = - \frac{dv}{dr} \quad (4)$$

Substituindo (3) e (4) em (2), tem-se:

$$Q = \pi \cdot \frac{R^3}{\tau_w^3} \cdot \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \dot{\gamma}_t \cdot d\tau \quad (5)$$

Para um fluido Newtoniano, de viscosidade η_N , que escoar através de um capilar de raio R e comprimento L , a taxa de deformação, $\dot{\gamma}_t$ é dada (Macosko⁽⁴⁾) por:

$$\dot{\gamma}_a = \dot{\gamma}_N = \dot{\gamma}_t = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (6)$$

A viscosidade é dada (Macosko⁽⁴⁾) por:

$$\eta_N = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot Q_a \cdot L} \quad (7)$$

Que é conhecida como a equação de Hagen-Poiseuille.

A máxima velocidade de escoamento, v_{\max_N} , ocorrendo no centro do capilar, e a vazão, Q_N , são dadas por:

$$v_{\max_N} = \frac{\Delta P \cdot R^2}{4 \cdot \eta_N \cdot L} \quad (8)$$

$$Q_N = \frac{\pi.R^4.\Delta P}{8.\eta_N.L} \quad (9)$$

Combinando as equações de vazão e taxa de deformação aparente, tem-se:

$$\frac{\pi.R^3.\dot{\gamma}_a}{4} = \pi.\frac{R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2.\dot{\gamma}_t.d\tau \quad (10)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2.\dot{\gamma}_t.d\tau \quad (11)$$

Diferenciando, obtém-se:

$$\dot{\gamma}_t = \frac{3}{4}.\dot{\gamma}_a + \frac{1}{4}.\tau_w \cdot \frac{d\dot{\gamma}_a}{d\tau_w} = \frac{\dot{\gamma}_a}{4} \left[3 + \frac{d \lg \dot{\gamma}_a}{d \lg \tau_w} \right] \quad (12)$$

Sendo o índice de power-law, n, igual a $\frac{d \lg \tau_w}{d \lg \dot{\gamma}_a}$, tem-se:

$$\dot{\gamma}_t = \dot{\gamma}_a \left[\frac{3n+1}{4n} \right] \quad (13)$$

Que é conhecida como a Equação de Weissemberg-Rabinowitsch⁽⁵⁾.

3. EXPERIMENTAL

Para obtenção de todos os resultados experimentais apresentados neste trabalho foi utilizado um reômetro capilar Rosand Rh-2100. A função viscosidade do material é obtida através da medição da perda de carga gerada por uma matriz capilar quando o material a ser analisado é forçado a passar por esta matriz. Este reômetro opera com uma matriz capilar de 1mm de diâmetro por 16mm de comprimento. Para a correção de Bagley, é utilizada uma matriz de 1mm de diâmetro por 0,25mm de comprimento (matriz orifício).

A influência das correções de Bagley e Weissemberg-Rabinowitsch sobre os resultados obtidos com polímeros largamente utilizados na indústria de transformação de plásticos (ABS, PEAD, PP e PS) é apresentada a seguir. Em todos os ensaios realizados, utilizou-se material virgem e as temperaturas correspondem àquelas utilizadas durante o processamento do material, conforme especificado pelo fabricante.

4. RESULTADOS

Foram obtidos valores da viscosidade em função da taxa de deformação para diversos polímeros de interesse científico e tecnológico. As figuras 1 a 4 mostram como os resultados se modificam após as correções de Bagley e Weissemberg-Rabinowitsch. Ambas as correções são feitas automaticamente após a realização dos ensaios.

As tabelas 1 a 4 mostram a influência das correções de Bagley e Weissemberg-Rabinowitsch sobre os resultados não corrigidos. A análise de tais resultados mostra que estas correções não podem ser desprezadas. A variação entre os valores obtidos chega a ser superior a 40 %.

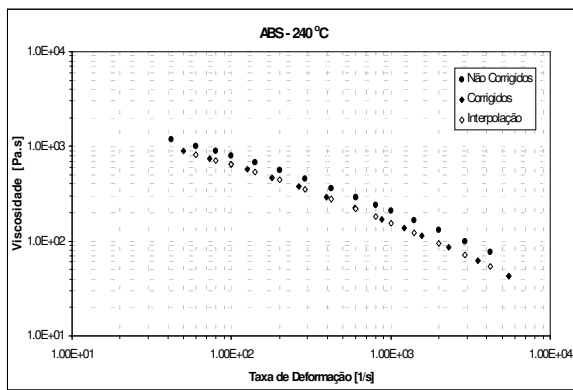


Figura 1. Curva de Escoamento – ABS 240 °C

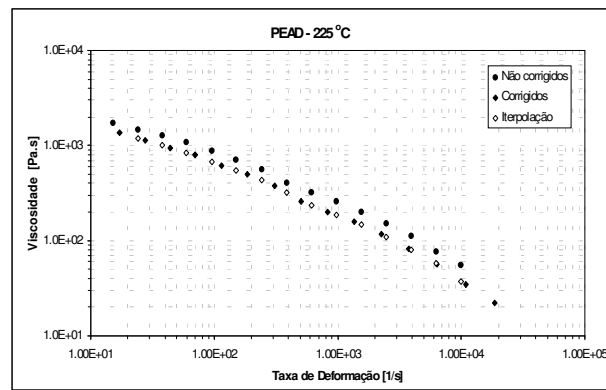


Figura 2. Curva de Escoamento – PEAD 225 °C

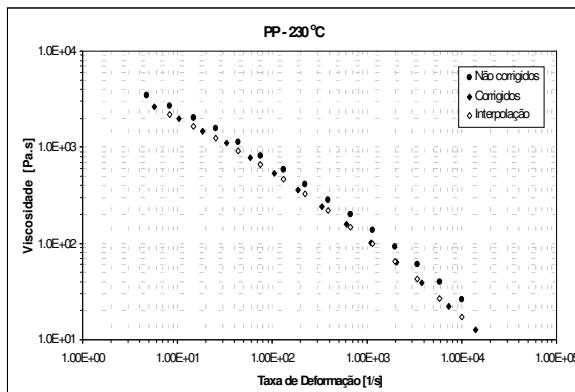


Figura 3. Curva de Escoamento – PP 230 °C

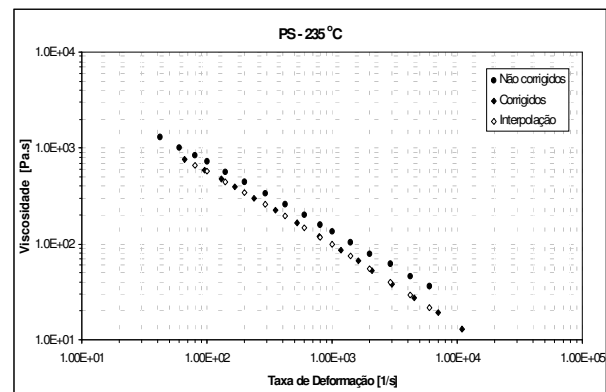


Figura 4. Curva de Escoamento – PS 235 °C

Quando a correção de Weissenberg-Rabinowitsch é aplicada sobre os dados, há uma mudança no valor da taxa de deformação que estava sendo aplicada sobre o material, passando de um valor aparente para um valor corrigido ou verdadeiro ($\dot{\gamma}_a \rightarrow \dot{\gamma}_t$). Como o material testado apresenta características não-Newtonianas, não há sentido físico em se comparar dados de viscosidade que não estão sendo medidos em uma mesma taxa de deformação. Para que os dados possam ser comparados, é necessário que os dados que sofreram as correções sejam interpolados para valores que possuam as mesmas taxas de deformação dos dados que não sofreram as correções, como mostrado nas figuras 1 a 4.

Tabela 1. Influência das Correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch – ABS 240 °C

Taxa de deformação [1/s]	Viscosidade não corrigida [Pa.s]	Viscosidade Corrigida* [Pa.s]	Variação [%]
60.0	1013.7	823.4	-18.77
80.0	888.1	716.1	-19.37
100.0	796.9	641.2	-19.53
140.0	674.9	536.3	-20.54
200.0	556.7	439.1	-21.13
290.0	451.1	352.9	-21.76
420.0	361.5	280.2	-22.49
600.0	289.2	222.3	-23.13
800.0	240.6	182.6	-24.12
1000.0	208.4	156.5	-24.90
1400.0	166.6	123.5	-25.87
2000.0	130.7	95.1	-27.24
2900.0	99.8	71.9	-27.92
4200.0	76.8	53.7	-30.11

* valores interpolados

Tabela 2. Influência das Correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch – PEAD 225 °C

Taxa de deformação [1/s]	Viscosidade Não corrigida [Pa.s]	Viscosidade corrigida* [Pa.s]	Variação [%]
24.3	1468.1	1182.0	-19.49
38.0	1277.4	1000.9	-21.64
59.4	1082.4	842.6	-22.16
95.6	868.4	678.4	-21.88
151.2	705.2	545.5	-22.64
244.1	558.1	430.3	-22.91
387.5	400.6	320.1	-20.09
617.0	316.2	234.6	-25.82
980.6	259.2	185.2	-28.56
1562.6	199.0	146.1	-26.59
2483.3	151.3	109.5	-27.62
3952.8	112.1	80.5	-28.24
6289.0	76.2	57.5	-24.52
10006.0	54.6	37.4	-31.52

* valores interpolados

Tabela 3. Influência das Correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch – PP 230 °C

Taxa de deformação [1/s]	Viscosidade não corrigida [Pa.s]	Viscosidade corrigida* [Pa.s]	Varição [%]
8.3	2684.9	2191.9	-18.36
14.6	2024.0	1652.2	-18.37
25.2	1558.2	1253.8	-19.54
43.7	1144.1	925.1	-19.14
75.4	814.8	658.9	-19.13
130.5	581.7	461.2	-20.71
222.3	414.9	324.2	-21.86
385.7	285.6	220.5	-22.79
664.0	198.3	147.8	-25.48
1140.1	136.4	99.1	-27.35
1964.3	92.0	65.0	-29.30
3379.7	60.7	42.4	-30.12
5814.5	40.0	27.0	-32.51
10006.9	26.2	17.0	-35.05

* valores interpolados

Tabela 4. Influência das Correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch – PS 235 °C

Taxa de Deformação [1/s]	Viscosidade não corrigida [Pa.s]	Viscosidade Corrigida* [Pa.s]	Varição [%]
80	839.5	666.9	-20.56
100	717.7	569.1	-20.70
140	566.5	448.2	-20.89
200	440.4	342.5	-22.23
290	338.0	258.6	-23.48
420	259.0	195.0	-24.73
600	198.4	148.0	-25.39
800	159.7	118.1	-26.06
1000	134.8	98.2	-27.14
1400	103.4	74.2	-28.20
2000	78.7	54.8	-30.37
2900	62.0	39.8	-35.79
4200	46.1	29.1	-36.94
6000	36.6	21.9	-40.20

* valores interpolados

5. CONCLUSÃO

A reometria capilar tem se mostrado uma ferramenta bastante útil e poderosa na análise e caracterização de polímeros fundidos e na simulação, em laboratório, dos processos de transformação de plásticos. O conhecimento mais preciso da viscosidade do material auxilia no desenvolvimento de novos produtos e na melhoria da qualidade de produtos já comercializados. Mostrou-se, no presente trabalho, que as correções de Bagley e Weissenberg-Rabinowitsch em reometria capilar não podem ser desprezadas, uma vez que a não utilização destas correções pode levar a erros superiores a 40% no valor da viscosidade dos polímeros.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro recebido.

7. REFERÊNCIAS

- HAGEN, G. H. L., *Ann. Phy. Chem.*, 46, p. 423, 1839.
- POISEUILLE, L. J., *Comptes Rendus*, 11, p. 961, 1840.
- BAGLEY, E. B., *J. Appl. Phys.*, 28, p.624, 1957.
- MACOSKO, C. W., *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York, 1994. 550p.
- RABINOWITSCH, B. Z., *Phys. Chem.*, A145, p.1, 1929.

POLYMER PROCESSING ANALYSIS USING CAPILLARY RHEOMETRY

Roberto Guimarães Pereira

UFF, Mechanical Engineering Department, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói, RJ, e-mail: temrobe@vm.uff.br

Anton Benirschke

UFF, Mechanical Engineering Department, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói, RJ

Abstract: *Capillary Rheometry is one of the most useful tools to rheological characterization and process simulation of polymer melts. This work presents an investigation concerning the influence of the Bagley and Weissenberg-Rabinowitsch corrections on measured data obtained from capillary rheometer when different polymer melts were tested. In the most of the cases, these corrections were not used. It was difficult and required much time to be applied. Today, with the advance of the modern rheometers, the application of these corrections is no longer a problem. The following polymers were used in this study: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer (ABS), High Density Polyethylene (HDPE), Polypropylene (PP) and Polystyrene (PS).*

Key-words: *Rheology, Capillary Rheometry, Polymer Melts, Bagley Correction, Weissenberg-Rabinowitsch Correction.*