



VIII-Oktoberforum - PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA ELONGACIONAL DE POLIESTIRENO

Rodrigo Paliga da Rosa¹, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo¹

¹ Latep

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: rodrigop@enq.ufrgs.br

Resumo: As características reológicas elongacionais de um polímero são de suma importância para alguns dos principais tipos de processamento da indústria de polímeros. Dentre as técnicas disponíveis para a determinação destas propriedades, o Rheotens é uma ferramenta robusta, de operação relativamente fácil e que permite a determinação qualitativa e quantitativa de propriedades extensionais de polímeros fundidos. Com base nisto buscou-se estabelecer as condições ideais de medida neste equipamento para a caracterização da viscosidade elongacional de amostras de poliestireno. Foi analisada a repetibilidade das medidas e determinada a influência de parâmetros como a aceleração dos elementos de tração e as relações entre velocidade de extrusão e velocidade de arraste para duas amostras de poliestireno (GPPS) e uma de polipropileno. Peça chave na base de cálculo da técnica de Rheotens, o inchamento do extrudado será estimado através da extrapolação da curva força vs. razão de arraste gerada pelo Rheotens. Na sequência do trabalho os testes serão estendidos a outras amostras de GPPS e HIPS.

Palavras-chave: poliestireno; reologia elongacional; rheotens; viscosidade elongacional

1 Introdução

As propriedades elongacionais de um polímero são de grande importância em diferentes tipos de processamento de polímeros, tais como fiação, sopragem de filmes, moldagem por sopro, termoformagem, dentre outros. Sendo assim, diversos trabalhos têm sido produzidos visando melhor caracterização das propriedades extensionais de polímeros fundidos.

Os três principais dispositivos para testes de reometria elongacional utilizados na literatura são o RME, proposto por MEISSNER e HOSTETTLER (1994), e distribuído pela *Rheometrics*, considerado um tanto caro e difícil de operar (MUKE et al., 2001), o SER (*Sentmanat Extension Rheometer*), tecnologia exclusiva da *Xpansion Instruments* e desenvolvido por SENTMANAT (2004), e o Rheotens, tecnologia da Göttfert, desenvolvido a partir do método proposto por MEISSNER (1971), inicialmente para polietileno e, posteriormente, estendido para a maioria dos polímeros.

O estudo aqui apresentado será desenvolvido com o uso da tecnologia Rheotens em um reômetro disponibilizado pelo Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) e visa caracterização reológica elongacional de diferentes amostras de poliestireno do tipo GPPS (*General Purpose Polystyrene*) e HIPS (*High-Impact Polystyrene*) para, através da comparação entre os resultados,

determinar quais amostras são mais indicadas para serem processadas por termoformagem e ainda, identificar a possível existência de ramificações nestas amostras.

O uso do dispositivo Rheotens possibilita a obtenção de dados de reometria elongacional através do estiramento uniaxial quase isotérmico de um polímero fundido. O dispositivo é alimentado através de uma matriz capilar que provém um filamento fundido a uma vazão constante, sendo este então puxado através dos elementos de tração do dispositivo.

Existem atualmente dois tipos de Rheotens, o de configuração clássica, composto por apenas dois elementos de tração, e uma configuração mais recente, utilizada neste estudo, composta de quatro elementos de tração, os dois elementos de tração que realizam a medida e dois elementos localizados abaixo dos anteriores, que direcionam o filamento e auxiliam na estabilização das condições de medida. Esta configuração é representada na Figura 1.

O Rheotens pode ser operado em dois diferentes modos: o modo mais comumente encontrado na literatura, onde a velocidade de giro dos elementos de tração aumenta de acordo com uma aceleração previamente especificada e a força gerada pela resistência do polímero ao estiramento, F , é medida em função da razão entre a velocidade de estiramento pela velocidade de extrusão, V , (BACCHELLI, 2007; BERNNAT, 2001; DE JESÚS et al.,



VIII-Oktoberforum - PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

2005; DOUFAS, 2006; GOUTILLE & GUILLET, 2004; RAUSCHENBERGER & LAUN, 1997; SCHNEIDER et al., 2004; WAGNER et al., 1996, 1998 e 2002); e o modo “constante” onde a velocidade dos elementos de tração é mantida constante durante um intervalo e a força medida é uma função do tempo (ZAVINSKA et al., 2008)

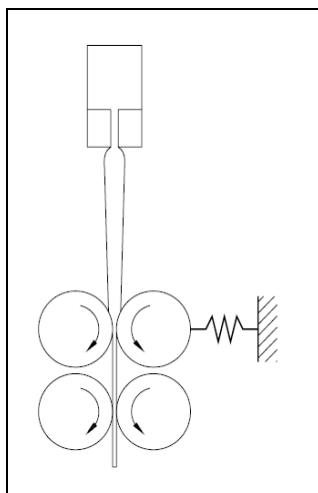


Figura 1. Configuração de operação do equipamento Rheotens com quatro elementos de tração.
Divulgação, Göttfert.

Os dados obtidos diretamente pelo dispositivo geram um gráfico de F versus V e deste gráfico podem ser obtidas a resistência do fundido, ou seja, a máxima força exercida sobre ele antes da ruptura do filamento, bem como a *drawability*, definida como a máxima razão de estiramento a que o filamento é sujeito.

WAGNER et al. (1996) demonstraram em seu trabalho que é possível deslocar os diagramas de Rheotens, gerando assim curvas mestras, podendo assim eliminar o efeito das variáveis de processamento tais como geometria, temperatura, pressão e vazão. WAGNER et al. (1998) apresentaram os conceitos das grandes-curvas mestras, que dependem unicamente das características do polímero. Com base nestas curvas foram propostos dois diferentes tratamentos matemáticos para a obtenção da viscosidade elongacional aparente. A validação destes modelos foi feita através de velocimetria Laser-Doppler, onde se constatou a forte dependência da viscosidade elongacional aparente com a pré-história reológica do polímero fundido na matriz. O aumento da velocidade de extrusão leva a menores viscosidades e maiores taxas de elongação. Para pequenas quantidades de pré-cisalhamento os valores de viscosidade elongacional aparente encontram-se próximos aos valores de viscosidade elongacional estacionária. Já grandes quantidades de pré-cisalhamento levam a uma viscosidade elongacional aparente da ordem de três vezes a viscosidade de cisalhamento (BERNNAT, 2001; SCHNEIDER et al., 2004; WAGNER et al., 2002).

Com base nos aspectos discutidos nos parágrafos anteriores o objetivo deste trabalho foi estabelecer as

condições adequadas para medida no reômetro rotacional utilizado para os polímeros de interesse.

2. Materiais e Métodos

Os materiais analisados nesta etapa do trabalho foram dois diferentes *grades* comerciais de poliestireno, do tipo *GPPS*, e uma amostra de polipropileno, utilizada apenas com fins de comparação. As características de fluidez destes polímeros são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de fluidez dos polímeros analisados

Polímero	MFI (g/10 min.)
GPPS1	2,0
GPPS2	20,0
PP1	0,8

O equipamento disponível no Laboratório de Ensaio Físicos Mecânicos de Polímeros do CENPES é um *Rheograph 25*, da *Göttfert* composto por um reômetro capilar acoplado um dispositivo *Rheotens 71.97* do tipo de quatro elementos de tração, apresentado na Figura 2. A realização de medidas de reometria elongacional começa pela especificação dos parâmetros da medida (velocidade de extrusão, velocidade inicial dos elementos de tração, aceleração, etc.) que é realizada no software *Paratens*. A captação dos dados é feita através do software *Rheotens* e o tratamento dos dados é feito através do software *WinRheo*, que é baseado e faz conexão com o software *Microsoft Excel*. Todos estes softwares são distribuídos pela *Göttfert*.

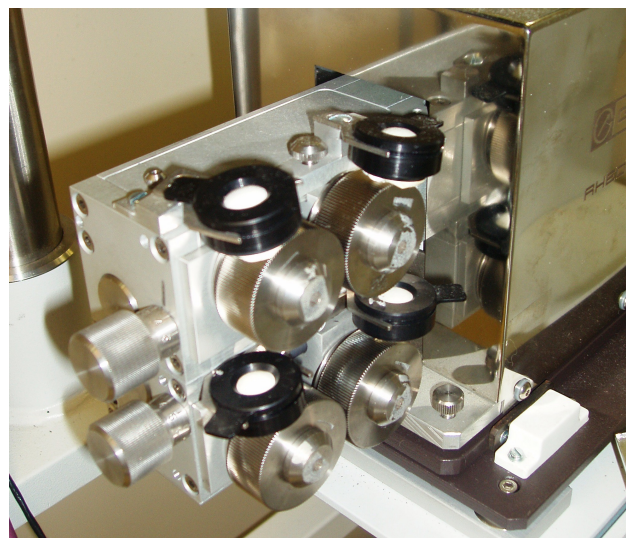


Figura 2. Dispositivo Rheotens disponível no Laboratório de Ensaio Físicos Mecânicos de Polímeros do CENPES.

Na análise com o Rheotens, as principais variáveis a se avaliar para a definição das melhores condições de teste



VIII-Oktoberforum - PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

em função do material utilizado são a temperatura, a distância entre a saída da matriz e os elementos de tração, L , a geometria da matriz, a velocidade de extrusão, v_0 , a velocidade inicial dos elementos de tração, v_s , e a aceleração dos elementos de tração, a .

No caso da temperatura a definição das temperaturas utilizadas nas medidas baseia-se nas temperaturas usuais de processamento do polímero. É necessário que a temperatura esteja acima da T_g para evitar que haja instabilidades de fluxo durante a extrusão. As temperaturas selecionadas para este trabalho são apresentadas na Tabela 2 e foram escolhidas de acordo com características de processo para o poliestireno e de acordo com a literatura para o polipropileno (MUKE et al., 2001). Apesar de terem sido escolhidas três temperaturas para o poliestireno apenas uma, 210 °C foi utilizada nas medidas até o presente momento.

Tabela 2. Temperaturas selecionadas para a realização dos testes em Rheotens para os três diferentes polímeros.

Polímero	Temperaturas (°C)
GPPS1	190, 210, 230
GPPS2	190, 210, 230
PP1	190

Segundo BERNNAT (2001), o experimento pode ser considerado como isotérmico, desde que algumas condições de operação sejam cumpridas. O comprimento do filamento, L , não pode ser superior a 150 mm, O diâmetro da matriz, D_0 deve ser de ao menos 2 mm e a velocidade de extrusão, v_0 , deve ser de aproximadamente 50 mm/s, ou mais. O comprimento do filamento, L , para o equipamento disponível, é fixo, e de 135 mm, estando este de acordo com a condição especificada. Há duas matrizes disponíveis no equipamento, tendo estes diâmetros de 1 mm e 2 mm, sendo que somente esta última será utilizada nos testes deste estudo. Um diâmetro menor do que 2 mm pode levar a problemas de resfriamento causando maiores instabilidades nos resultados. Já a condição para a velocidade mínima de extrusão v_0 será seguida nos futuros testes a serem desenvolvidos. No entanto, nas medidas realizadas até então foram utilizadas v_0 menores, iguais a 18 mm/s, seguindo os valores utilizados nos treinamentos realizados pela *Göttfert* para a operação do equipamento. Este valor foi seguido visando principalmente facilitar as medidas da amostra de PP1, que apresentou grande dificuldade de medida, com muito pouca resistência do fundido e baixo valor de *drawability*.

A velocidade inicial de giro dos elementos de tração, v_s é um ponto de extrema importância para as medidas do teste de Rheotens, pois ela é um parâmetro pré-estabelecido para os cálculos realizados pela rotina do *WinRheo*. Como já citado, o pré-cisalhamento do polímero

afeta diretamente a resposta obtida em um teste de Rheotens, e sua principal manifestação ocorre na forma do inchamento do extrudado na saída da matriz. Ao inchar o filamento diminui sua velocidade e, sendo assim, chegará aos elementos de tração com uma velocidade menor do que v_0 . A velocidade inicial dos elementos de tração deve ser programada para ser a mesma do filamento quando este está livre de qualquer força de arraste, ou seja, quando $F = 0$.

Segundo HAN (1976, apud BERNNAT, (2001)), o inchamento do extrudado é dependente da temperatura quando considerado em função da taxa de cisalhamento na parede da matriz porém, independente da temperatura quando considerado em função da tensão de cisalhamento na parede da matriz. Para conhecermos o grau de inchamento do extrudado é necessário o uso de uma técnica de captação ótica ou uma forma de estimação deste parâmetro. A técnica mais adequada seria o uso de velocimetria laser-dopler, que fornece um perfil completo das velocidades ao longo do filamento, mas, no entanto, esta tecnologia não está disponível. Uma forma alternativa de obter esta relação seria através de fotografias do inchamento para as condições de operação as quais o polímero estará sujeito no teste de Rheotens. Porém a configuração da saída da matriz do reômetro capilar impede o seu uso. Uma opção seria a medida em uma matriz de proporções semelhantes em uma mini-extrusora. Porém, segundo SOMBATSOMPOP & INTAWONG (2005), para o poliestireno, o inchamento encontrado na saída da matriz de uma extrusora quando comparado ao da saída de um reômetro capilar é em torno de 20 a 25% maior. Esta diferença seria decorrente das diferenças entre os escoamentos nestas duas máquinas. RAUSCHENBERGER & LAUN (1997) e WAGNER et al. (1998) propõem como forma de estimar a razão de inchamento através da extrapolação da curva obtida pelo rheotens, $F(V)$, para $F \rightarrow 0$. Esta será a técnica adotada no decorrer do trabalho.

3. Resultados e Discussões

A influência da aceleração dos elementos de tração durante o experimento pode ser vista através da Figura 3, apresentados na forma de um gráfico força (F) versus razão de arraste ($V = v/v_0$), e onde amostras de GPPS1 foram processadas sob três diferentes condições de operação. Foram mantidos constantes a velocidade de extrusão, 18 mm/s e a temperatura de 210 °C, sendo variada exclusivamente a aceleração, sendo estas de 10 mm/s², 25 mm/s² e 50 mm/s².



VIII-Oktoberforum - PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

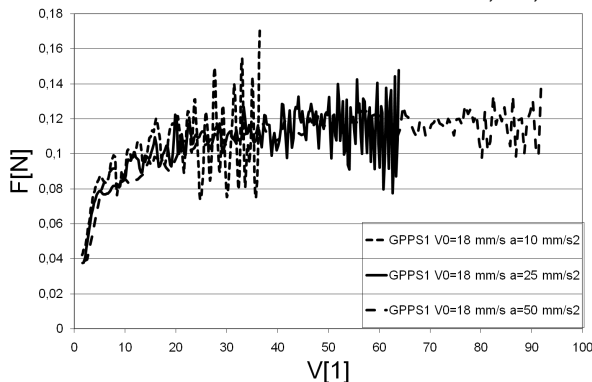


Figura 3. Variação da resposta do teste Rheotens com a aceleração dos elementos de tração para o polímero GPPS1.

Como é possível observar na Figura 3, maiores valores de aceleração aumentam a *drawability* e retardam o aparecimento do efeito de ressonância devido ao arraste, o que condiz com resultados encontrados na literatura (BERNNAT, 2001). A aceleração escolhida para a sequência dos trabalhos foi de 25 mm/s², um valor intermediário, pois acelerações muito altas levaram a dificuldades de medida devido à rapidez do experimento.

Outro ponto a se avaliar é a repetibilidade do método. A repetibilidade dos experimentos foi testada para 2 diferentes polímeros, GPPS1 e PP1, sob diferentes condições de operação. Na Figura 4 é possível avaliar os resultados para o teste com GPPS1 realizado com $V_0 = 18$ mm/s e $a = 25$ mm/s². A Figura 5 apresenta os resultados obtidos para o polímero PP1 nas condições de $V_0 = 18$ mm/s e $a = 1$ mm/s. Testes com acelerações mais altas mostraram-se improdutivos devido à baixa resistência do polímero fundido.

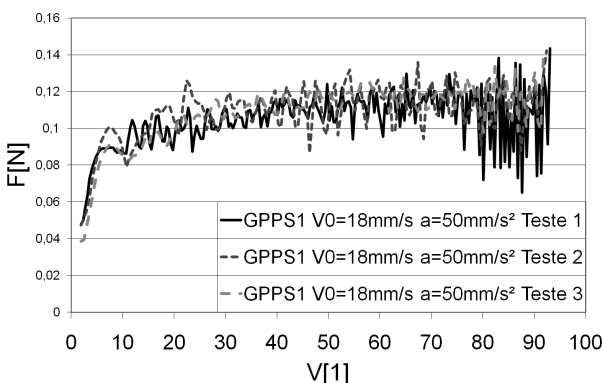


Figura 4. Repetibilidade das medidas em Rheotens para o polímero GPPS1 com $V_0 = 18$ mm/s e $a = 50$ mm/s².

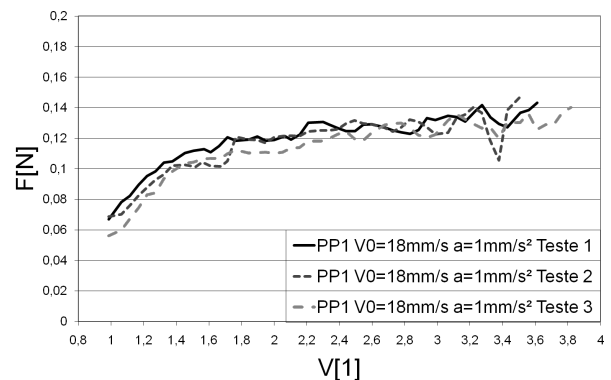


Figura 5. Repetibilidade das medidas em Rheotens para o polímero PP1 com $V_0 = 18$ mm/s e $a = 1$ mm/s².

A partir dos resultados obtidos para as curvas $F(V)$ é possível obter diretamente do programa *WinRheo* as curvas mestras e as curvas de viscosidade elongacional aparente para o polímero. A base de cálculo do programa pode ser encontrada no trabalho desenvolvido por WAGNER et al. (1998) e não será explicitada neste trabalho.

As velocidades de extrusão, V_0 , escolhidas para a realização dos testes foram 54mm/s² e 90 mm/s², estando ambas acima do valor mínimo apontado na literatura por BERNNAT (2001) e já supra-citado. Não foi possível realizar experimentos em todas as temperaturas selecionadas para GPPS1, pois este apresentou fratura do fundido a 190°C para a condição inicial $V_0=54$ mm/s² e a 210°C para a condição $V_0=90$ mm/s². Até a finalização deste trabalho, GPPS2 foi analisado apenas na condição inicial $V_0=54$ mm/s² para as temperaturas de 190°C e 210°C. Este polímero não apresentou fratura do fundido.

Os resultados obtidos para viscosidade elongacional aparente das amostras GPPS1 e GPPS2 para a condição inicial $V_0=54$ mm/s² são apresentados nas Figuras 6 e 7. A viscosidade elongacional aparente calculada a partir do modelo proposto por Wagner, como função da taxa de elongação, é dividida em dois regimes, uma parte inicial viscoelástica onde ocorre aumento da viscosidade elongacional e uma segunda parte, com elongação puramente viscosa com o decréscimo da viscosidade. Como esperado, o aumento da temperatura levou a uma diminuição no valor da viscosidade aparente.



VIII-Oktoberforum - PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

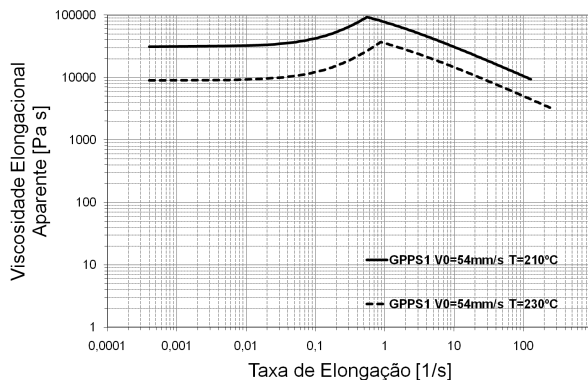


Figura 6. Viscosidade calculada pelo software *WinRheo* para a amostra GPPS1 com $V_0 = 54 \text{ mm/s}$.

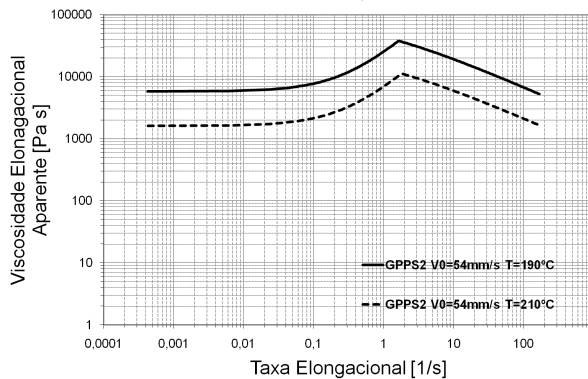


Figura 7. Viscosidade calculada pelo software *WinRheo* para a amostra GPPS2 com $V_0 = 54 \text{ mm/s}$.

A comparação entre as viscosidades elongacionais dos polímeros GPPS1 e GPPS2 é apresentada na Figura 8. As condições apresentadas na figura são as únicas nas quais foram realizadas para ambos os polímeros. A resposta está adequada às características dos polímeros, ou seja, o polímero de maior viscosidade elongacional é aquele que apresenta menor índice de fluidez.

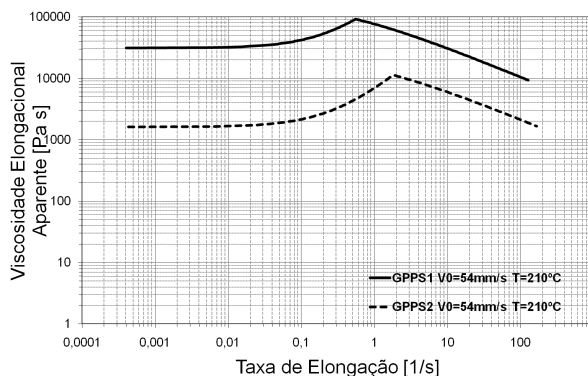


Figura 8. Viscosidade calculada pelo software *WinRheo* para as amostras GPPS1 e GPPS2 com $V_0 = 54 \text{ mm/s}$ e a 210°C .

O resultado encontrado para a amostra de PP1 é apresentado na Figura 9. O formato da curva não segue o padrão apontado por WAGNER et al. (1998),

assemelhando-se a curva da viscosidade de cisalhamento. No entanto, e resultados semelhantes foram reportados por BERNNAT (2001) para amostras de polipropileno, indicando que os procedimentos adotados foram adequados e que as diferenças encontradas nas curvas das Figuras 8 e 9 são decorrentes das características intrínsecas dos polímeros analisados.

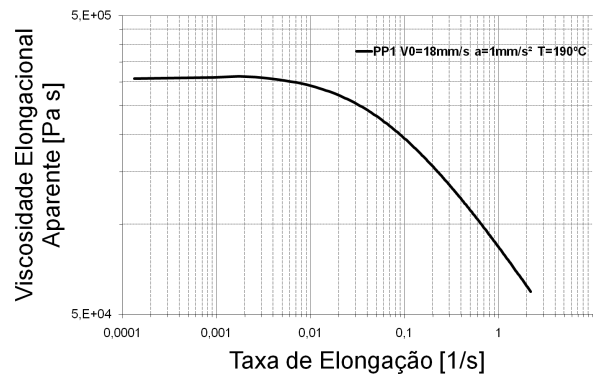


Figura 9. Viscosidade calculada pelo software *WinRheo* para a amostra PP1.

4. Conclusão

Nesta etapa inicial do trabalho foi estabelecida a metodologia de medida no Rheotens para as amostras de PS, determinando-se os parâmetros adequados de teste para tais amostras na análise da viscosidade elongacional.

As principais dificuldades de medida ocorrem em condições de teste nas quais se tem viscosidades baixas e fratura do fundido. Mesmo assim, obtiveram-se medidas com boa repetibilidade, o que permitirá o uso da técnica para a análise comparativa das demais amostras a serem estudadas.

A sequência do trabalho englobará a realização de medidas para no mínimo sete diferentes *grades* de poliestireno, três do tipo GPPS e quatro do tipo HIPS. Os resultados de reometria elongacional serão posteriormente utilizados juntamente com dados de reometria rotacional e capilar no estabelecimento de uma metodologia para determinação da existência de ramificações em poliestirenos polimerizados com iniciadores polifuncionais.

5. Referências

BACCHELLI, F. A Rheotens-based setup for the constant strain rate uniaxial extension of uncured elastomers. *Rheol. Acta*, v. 46, p. 1223-1233, 2007.

BERNNAT, A. *Polymer melt rheology and the Rheotens test*. Tese de Doutorado, Universität Stuttgart, Stuttgart, Alemanha, 2001.



VIII-Oktoberforum - PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

DOUFAS, A.K. Analysis of the rheotens experiment with viscoelastic constitutive equations for probing extensional rheology of polymer melts. *J. Rheol.*, v. 50, p. 749-769, 2006.

GOUTILLE, Y.; GUILLET, J. Disentanglement of polymer melts flowing through porous medium before entering a capillary die. *J. Rheol.*, v. 46, p. 1307-1323, 2004.

GUADARRAMA-MEDINA, T.J.; PÉREZ-GONZÁLEZ, J.; VARGAS, L. Enhanced melt strength and stretching of linear low-density polyethylene extruded under strong slip conditions. *Rheol. Acta*, v. 44, p. 278-286, 2005.

HAN, C.D.. *Rheology in Polymer Processing*. Academic Press, 1976.

MEISSNER, J. Dehnungsverhalten von polyäthylenschmelzen. *Rheol. Acta*, v. 10, p. 230-242, 1971.

MEISSNER, J.; HOSTETTLER, J. A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids. *Rheol. Acta*, v. 33, p. 1-21, 1994.

MUKE, S.; IVANOV, I.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S.N. Extensional rheology of polypropylene melts from the Rheotens test. *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, v. 101, p. 77-93, 2001.

RAUSCHENBERGER, V.; LAUN, H.M. A recursive model for the rheotens tests. *J. Rheol.*, v. 41, p. 719-737, 1997.

SCHNEIDER, C.; SCHWETZ, M.; MÜNSTEDT, H.; KASCHTA, J. The Axial Velocity Distribution of a Polyethylene Strand During Extrusion: Simulation and Comparison with Measurements. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, v. 8, p. 215-224, 2004.

SENTMANAT, M.L. Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior. *Rheol. Acta*, v. 43, p. 657-669, 2004.

SOMBATSOMPOP, N.; INTAWONG, N.-T. A comparative study on extrudate swell ratio of polystyrene in a capillary rheometer and a single screw extruder. *Polymer Testing*, v. 24, p. 948-952, 2005.

WAGNER, M.H.; BASTIAN, H.; BERNNAT, A.; KURZBECK, S.; CHAI, C.K. Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments. *Rheol. Acta*, v. 41, p. 316-325, 2002.

WAGNER, M.H.; BERNNAT, A.; SCHULZE, V. The rheology of the Rheotens Test. *J. Rheol.*, v. 42, p. 917-928, 1998.

WAGNER, M.H.; SCHULZE, V.; GÖTTFERT, A. Rheotens mastercurves and drawability of polymer melts. *Polym. Eng. Sci.*, v. 36, p. 925-935, 1996.

ZAVINSKA, O.; VAN EIJDHOVEN, S.J.L.; CLARACQ, J.; DEN DOELDER, J. Constitutive Model Parameters estimation from Rheotens Steady State and Resonance Characteristics. *Int. J. Mater. Form.*, Suppl. 1, p. 807-810, 2008.