



## AValiação de Instabilidades Interfaciais no Processo de Coextrusão de Poliestireno: Modelagem e Caracterização Reológica

Luciano Forgiarini da Silva<sup>1</sup>, Nilo Sérgio de Medeiros Cardozo<sup>1</sup>, Argimiro Resende Secchi<sup>1</sup>,  
Leonardo de Alencastro Vignol<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LASIM / 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,

<sup>2</sup> Centro de Tecnologia em Estirênicos – Innova S/A

Rod. Tabai-Canoas, BR 386 – Km 419 – Pólo Petroquímico – CEP: 95853-000 – Triunfo – RS – Brasil

Telefone: (0-xx-51) 457-5815 – Fax: (0-xx-51) 457-5829

E-MAIL: [forgia2001@yahoo.com.br](mailto:forgia2001@yahoo.com.br), [nilo@enq.ufrgs.br](mailto:nilo@enq.ufrgs.br), [arge@enq.ufrgs.br](mailto:arge@enq.ufrgs.br)

**Palavras Chaves:** instabilidades interfaciais, poliestireno, coextrusão em matriz plana.

**Resumo:** A coextrusão é um processo no qual duas ou mais camadas de materiais diferentes são extrudadas simultaneamente em uma mesma matriz. A interface entre as duas camadas de material pode se tornar instável em determinadas condições de operação. Existem dois tipos de instabilidades, o *zigue-zague* e o *onda*, cada um com um mecanismo de formação. O do tipo *zigue-zague* se deve à tensão de cisalhamento na interface ultrapassar um valor crítico. Já a do tipo *onda* se deve a características elongacionais do material, que é quantificada pelo critério de mudança de sinal da TNSD (*Total Normal Stress Diference*). Para utilizar tal critério, são necessários o cálculo do campo de tensões e um modelo constitutivo que seja capaz de prever corretamente as propriedades elongacionais do material. A proposta deste trabalho é desenvolver uma técnica de fluidodinâmica computacional bidimensional para prever a formação de instabilidades do tipo onda no processo de coextrusão em matriz plana com bloco de alimentação (*feedblock*). O campo de velocidades e a posição da interface são calculados utilizando-se o software Flow2000, o qual utiliza a equação constitutiva de White-Metzner, e com este campo de velocidades calcula-se o campo de tensões pelo modelo diferencial de Leonov. Os parâmetros dos modelos constitutivos são ajustados a partir de dados de módulo elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ ), viscosidade cisalhante estacionária ( $\eta$ ) e viscosidade elongacional transiente ( $\eta_u^+$ ). Dois *grades* diferentes de poliestireno de alto impacto (HIPS) foram caracterizados, enquanto a metodologia proposta foi testada com dados de literatura.

### 1 Introdução

No processo de coextrusão duas ou mais camadas de resinas, de diferentes materiais ou *grades*, são extrudadas através da mesma matriz. Como resultado, são obtidos filmes, chapas, tubos, ou perfis contínuos que combinam as propriedades dos materiais processados. Cada camada da estrutura multicamada é selecionada por uma propriedade particular que contribua para a utilização final do produto (barreira à umidade ou oxigênio, resistência química, adesão, etc.). Na área

de embalagens as estruturas multicamadas são comumente empregadas.

Um exemplo disto é a fabricação de chapas de HIPS (poliestireno de alto impacto) para termoformagem, as quais geralmente são feitas com uma camada fina de GPPS. O GPPS é um polímero composto por uma única fase de poliestireno, o que lhe confere alto brilho e transparência, porém sua resistência ao impacto é muito baixa. O HIPS é um copolímero heterofásico composto por partículas de borracha de polibutadieno, dispersas em uma matriz de poliestireno. Tal morfologia lhe confere uma melhor performance de resistência mecânica,



principalmente com relação ao impacto. Porém seu brilho fica reduzido. A coextrusão de HIPS com uma fina camada de GPPS permite a obtenção de chapas resistentes e com bom acabamento, as quais podem ser termoformadas para produzir copos descartáveis, gabinetes de geladeira, embalagens, etc.

Existem fenômenos de fluxo que ainda não foram plenamente entendidos, mesmo que eles representem o principal fator limitante da técnica de coextrusão. As instabilidades interfaciais são alguns destes fenômenos. Sob certas condições, o fluxo de materiais poliméricos viscoelásticos pode dar origem a interfaces instáveis, levando a uma distribuição de espessuras de camadas não uniforme, o que pode afetar significativamente as propriedades do produto.

Os primeiros trabalhos científicos sobre instabilidades interfaciais foram publicados no final da década de 70, por Shrenk e colaboradores [1] e Han e Shetty [2], os quais estudaram materiais com diferentes propriedades. Shrenk e colaboradores [1] sugeriram a existência de uma tensão interfacial crítica, a qual se fosse atingida ou ultrapassada daria início a flutuações na posição da interface, um critério semelhante ao utilizado para ocorrência da fratura do fundido. Han e Shetty [2] sugeriram que outros fatores como arranjo das camadas e espessura podem afetar o surgimento de instabilidades interfaciais.

Em meados da década de 90, Mavridis e Shroff [3] sugeriram que, além de minimizar a tensão interfacial, deve-se combinar a elasticidade das camadas adjacentes para aliviar instabilidades interfaciais. Ramanathan [4] identificou dois tipos de instabilidades interfaciais, as do tipo *zigue-zague* e as do tipo *onda*. As do tipo *zigue-zague* são caracterizadas por uma maior frequência na perturbação, tendo origem em regiões de alto cisalhamento. Os critérios apresentados em [1-3] parecem ser adequados para tais instabilidades. As instabilidades do tipo *onda* aparecem na chapa extrudada como uma série de parábolas orientadas na direção do fluxo, cada parábola tendo a largura da chapa. Esse autor constatou que estruturas contendo camadas com uma grande razão de viscosidade alongacional, ou quando a camada mais fina tem uma maior viscosidade alongacional são mais suscetíveis a instabilidades do tipo *onda*. A viscosidade alongacional é importante em fluxos com expansões ou contrações. Em uma matriz plana tais fluxos ocorrem na região do *feedblock*, no canal de distribuição, ou no encontro de dois canais de distribuição em matrizes com múltiplos canais de distribuição.

Perdikoulis [5] investigou experimentalmente instabilidades interfaciais na coextrusão de filmes soprados, com matrizes anulares. Supôs que a origem das instabilidades do tipo *onda* seria devido a uma grande deformação extensional da menor camada no ponto de encontro, e que as propriedades viscoelásticas das camadas adjacentes determinam o desenvolvimento da instabilidade. Seguindo esta idéia Zatloukal [6] propôs um índice quantitativo para prever o aparecimento de instabilidades interfaciais do tipo *onda*, o qual chamou de TNSD (*Total Normal Stress Difference*). TNSD pode ser definido como a diferença das médias bulk da primeira diferença de tensões normais. Mais detalhes sobre o critério são apresentados adiante.

O objetivo do presente trabalho é utilizar ferramentas de fluidodinâmica computacional para prever a ocorrência de instabilidades interfaciais em processos de coextrusão de chapas de HIPS. Para isto foi usado um software comercial para obter o campo de velocidades do escoamento, e foi desenvolvida uma metodologia computacional para corrigir o campo de tensões a partir do campo de velocidades. Também são apresentados dados da caracterização reológica dos materiais utilizados, e a capacidade do modelo constitutivo de prever esta caracterização.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Equação constitutiva de Leonov

Zatloukal em seus estudos [6, 7] utilizou a equação constitutiva multimodal de Leonov para descrever o campo de tensões. Esta equação foi escolhida porque: i) descreve apropriadamente as principais propriedades viscoelásticas lineares e não-lineares [8, 9], e ii) exhibe estabilidade matemática [10, 11]. Matematicamente, relaciona a tensão com a deformação elástica pela seguinte relação:

$$\boldsymbol{\tau} = 2 \left( \mathbf{c} \frac{\partial W}{\partial I_1} - \mathbf{c}^{-1} \frac{\partial W}{\partial I_2} \right)$$

onde  $\boldsymbol{\tau}$  é o tensor das tensões,  $W$  é o potencial elástico que depende dos invariantes  $I_1$  e  $I_2$  do tensor  $\mathbf{c}$ , que representa a parte da deformação recuperável do tensor de deformação de Finger. Escolheu-se utilizar um potencial elástico hookeneano, dado por:

$$W = \frac{3G}{2} \left[ \left( \frac{I_1}{3} \right) - 1 \right]$$

onde  $G$  é o módulo elástico linear. O tensor da deformação elástica é dado pela equação diferencial:



$$\overset{\nabla}{\mathbf{c}} + 2\mathbf{c} \cdot \mathbf{e}_p = 0$$

onde o tensor  $\mathbf{e}_p$  representa a taxa de deformação irreversível, que é produto de processos dissipativos e é dada por:

$$\mathbf{e}_p = b \left[ \mathbf{c} - \left( \frac{I_1}{3} \right) \delta \right] - b \left[ \mathbf{c}^{-1} - \left( \frac{I_2}{3} \right) \delta \right]$$

Para o termo de dissipação  $b$  foi utilizada a forma proposta por Zatloukal [8], que é função do invariante  $I_1$  do tensor  $\mathbf{c}$ :

$$b(I_1) = \frac{1}{4\lambda} \left\{ \exp \left[ -\xi(\lambda) \sqrt{I_1 - 3} \right] + \frac{\sinh[v(\lambda)(I_1 - 3)]}{v(\lambda)(I_1 - 3) + 1} \right\}$$

onde  $\lambda$  é o tempo de relaxação linear e  $\xi$  e  $v$  são os parâmetros não lineares da equação de Leonov. A dependência da temperatura é posta apenas nos parâmetros lineares,  $G$  e  $\lambda$ :

$$\lambda(T) = a(T)\lambda_{T_0}; \quad G(T) = G_{T_0} / b(T)$$

As funções  $a(T)$  e  $b(T)$  seguem uma dependência com a temperatura do tipo WLF:

$$\log(f(T)) = \frac{C_1(T_0 - T_s)}{C_2 + T_0 - T_s} - \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s}$$

onde  $T_0$  é a temperatura de referência, e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $T_s$  são parâmetros ajustáveis do modelo WLF.

Como fluidos poliméricos são caracterizados por uma distribuição de tempos de relaxação ( $\lambda_i$ ) com seus respectivos módulos ( $G_i$ ), o tensor das tensões  $\boldsymbol{\tau}$  é dado como a soma das contribuições de cada elemento do espectro de relaxação:

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\tau}_i$$

onde  $N$  é o número de tempos de relaxação do espectro discreto.

## 2.2 Equação constitutiva de White-Metzner

A equação constitutiva de White-Metzner é uma generalização do modelo de Maxwell, onde a viscosidade e o tempo de relaxação variam com a taxa de deformação.

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda(\overset{\nabla}{II}_D) \boldsymbol{\tau} = \eta(\overset{\nabla}{II}_D) \mathbf{D}$$

onde  $\overset{\nabla}{II}_D$  é o segundo invariante da taxa de deformação,  $\lambda$  é o tempo de relaxação mais representativo sob esta taxa de deformação,  $\eta$  é a viscosidade dependente da taxa de deformação, a qual pode ser descrita pelo modelo de Carreau-Yasuda.

$$\eta(\overset{\nabla}{II}_D) = \frac{\eta_0}{\left[ 1 + \left( K_1 \sqrt{2\overset{\nabla}{II}_D} \right)^a \right]^{(1-n)/a}}$$

$$\lambda(\overset{\nabla}{II}_D) = \frac{\lambda_0}{1 + K_2 \overset{\nabla}{II}_D}$$

Utilizando estas funções para tempo de relaxação e viscosidade, o modelo de White-Metzner pode prever viscosidade elongacional infinita. Barnes e Roberts [12] mostraram que se pode evitar este problema restringindo os parâmetros da função tempo de relaxação por:

$$\frac{\lambda_0}{K_2} < \frac{\sqrt{3}}{2}$$

A dependência com a temperatura na equação de White-Metzner é dada por deslocamentos na viscosidade e na taxa de deformação:

$$\dot{\gamma}(T) = a(T)\dot{\gamma}_{T_0}; \quad \eta(T) = \eta_{T_0} / a(T)$$

O fator de deslocamento na função  $a(T)$  na taxa de deformação e na viscosidade são os mesmos e seguem um comportamento WLF já descrito acima.

## 2.3 Critério da mudança de sinal de TNSD

Este critério, proposto por Zatloukal [6], como índice indicativo de instabilidades interfaciais do tipo onda, utiliza a quantidade que foi chamada de TNSD (total normal stress difference). Tal índice é definido por:

$$TNSD = \overline{N_{1,1}} - \overline{N_{1,2}}$$

onde os índices 1 e 2 indicam, respectivamente, a maior e a menor camada.  $\overline{N_{1,1}}$  e  $\overline{N_{1,2}}$  são computados como o valor médio nas áreas de fluxos 1 e 2, ao longo de uma determinada linha ortogonal as linhas de corrente. Esta média pode ser computada por:

$$\overline{N_{1,1}} = \frac{1}{c-b} \int_b^c N_{1,1}(n) dn$$

$$\overline{N_{1,2}} = \frac{1}{b-a} \int_a^b N_{1,2}(n) dn$$

onde  $a$  é a parede inferior,  $b$  interface e  $c$  a parede superior.

A razão para a definição da TNSD é que a intensidade da primeira diferença de tensões normais indica como as partículas na área do fluxo são estiradas. Se a TNSD é positiva, as partículas na maior camada são estiradas mais do que as partículas na menor camada. Por outro lado, se for negativa as partículas na menor camada são mais estiradas. O significado físico do critério da mudança no sinal da TNSD de Zatloukal [6] pode ser visualizado na Figura 1. Se o sinal da TNSD muda a interface move-se em direção a parede da matriz, devido ao estiramento da camada mais fina, e subsequentemente se afasta da parede devido ao estiramento da maior camada, ou vice-versa. Este



efeito elástico retardado, o qual ocorre no interior de ambas as camadas, evidentemente desestabiliza o fluxo de coextrusão.

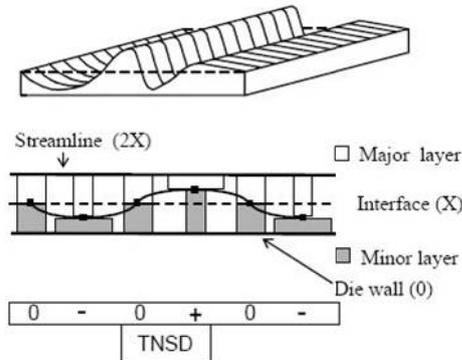


Figura 1: Visualização do formato da interface instável sobre o efeito elástico retardado (mudança de sinal de TNSD) [6].

#### 2.4 Metodologia computacional

O problema a ser resolvido é um escoamento bidimensional de polímero fundido na região do *feedblock*. O campo de velocidades e a posição da interface foram calculados através da resolução da equação da quantidade de movimento na qual as tensões são dadas pela equação constitutiva de White-Metzner. Tal problema foi resolvido utilizando o software comercial Flow2000, o qual tem implementada uma formulação bidimensional do método de elementos finitos (MEF). A partir deste campo de velocidades calcula-se pela equação constitutiva de Leonov um novo campo de tensões a partir do qual se calcula o valor de TNSD. Esta aproximação é suportada pelo trabalho de Matsunaga et al. [13], que mostrou que o campo de velocidades e a posição da interface, em fluxos confluentes em matrizes, são influenciados principalmente pelos efeitos viscosos, e dificilmente pelos efeitos elásticos.

Para o cálculo das tensões pela equação de Leonov é utilizada uma formulação de volumes finitos (MVF). A malha computacional para o cálculo das tensões pela equação de Leonov é a mesma utilizada no Flow2000, a qual é composta por quadriláteros, unidos de maneira a descrever a forma do domínio. Cada quadrilátero é dividido de maneira a obter os mesmos pontos da malha do Flow2000. É utilizado para isto um sistema de coordenadas ortogonalizadas, para cada quadrilátero é utilizada uma transformação Lagrangeana bilinear. O sistema de coordenadas ortogonais facilita, do ponto de vista de programação, a diferenciação e a formulação das equações lineares de balanço utilizadas no método de volumes finitos.

Os dados pontuais de velocidade são retirados do Flow2000 e interpolados na malha do MVF, utilizando uma interpolação bilinear, que é regularizada por uma suavização no gradiente, ou laplaciano do campo interpolado. As equações lineares da interpolação e da regularização são resolvidas por uma formulação de mínimos quadrados linear. As componentes do gradiente da velocidade são aproximadas por diferenças centrais a partir do campo de velocidade interpolado.

Como o tensor  $\mathbf{c}$  é um tensor simétrico, no escoamento bidimensional são necessárias apenas 3 equações para calcular todo o tensor, pois:

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & 0 \\ c_{xy} & c_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Para as componentes  $c_{xx}$  e  $c_{xy}$  tem-se as equações diferenciais:

$$\frac{\partial c_{xx}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}c_{xx}) = 2 \left( c_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} + c_{xy} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + 2b \left[ c_{xx}^2 + c_{xy}^2 + c_{xx} \frac{(I_2 - I_1)}{3} - 1 \right]$$

$$\frac{\partial c_{xy}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}c_{xy}) = c_{xx} \frac{\partial u}{\partial y} + c_{yy} \frac{\partial v}{\partial x} + \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) c_{xy} - 2bc_{xy} \left[ c_{xx} + c_{yy} + \frac{(I_2 - I_1)}{3} \right]$$

Para a componente  $c_{yy}$  utiliza-se a condição de incompressibilidade, a qual também confere estabilidade matemática, como descrito por Leonov [11]:

$$\det(\mathbf{c}) = 1 \Rightarrow c_{yy} = \frac{1 + c_{xy}^2}{c_{xx}}$$

O elemento de volume, em coordenadas ortogonais, utilizado na discretização é ilustrado na Figura 2. Em coordenadas ortogonais generalizadas as equações diferenciais podem ser escritas na forma geral:

$$\frac{1}{J} \frac{\partial c_{ij}}{\partial t} + \nabla_{\xi, \eta} \cdot (\mathbf{V}c_{ij}) = \frac{S_{ij}(\mathbf{c}, \nabla \mathbf{v})}{J}$$

onde  $J$  é o jacobiano da transformação,  $\mathbf{V}$  é o vetor velocidade em coordenadas ortogonais, e  $\nabla_{\xi, \eta}$  é o operador gradiente em coordenadas ortogonais. Integrando-se a equação diferencial em todo o volume finito, aplicando o teorema da divergência e linearizando o termo fonte tem-se:

$$\iiint_V \left[ \frac{1}{J} \frac{\partial c_{ij}}{\partial t} - \frac{S_{Pij}}{J} c_{ij} - \frac{S_{Cij}}{J} \right] dV + \iint_A \mathbf{V}c_{ij} \cdot \mathbf{n} dA = 0$$

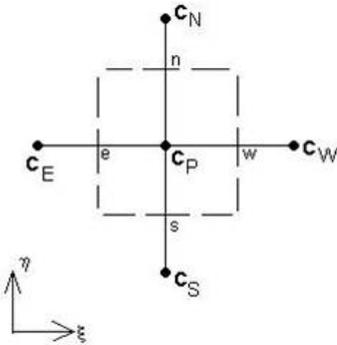


Figura 2: Esquema do volume finito em coordenadas ortogonais.

As equações lineares para o volume finito são obtidas aproximando as propriedades na integral de volume como constantes em todo o volume, bem como os fluxos em cada face. Os fluxos nas faces (n, w, e, s) são obtidos por interpolação das propriedades dos volumes finitos. Foi utilizada uma interpolação de primeira ordem upwind. Embora interpolações por diferenças centrais sejam mais precisas, não são estáveis para equações hiperbólicas, por esta razão utilizou-se a interpolação upwind a qual é mais estável. A equação linear é escrita como:

$$a_p c_{p_{ij}} = a_e c_{e_{ij}} + a_w c_{w_{ij}} + a_n c_{n_{ij}} + a_s c_{s_{ij}} + B_{ij}$$

onde os coeficientes lineares são dados por:

$$a_e = -U_e^- \Delta \eta; \quad a_w = U_w^+ \Delta \eta;$$

$$a_n = -V_n^- \Delta \xi; \quad a_s = V_s^+ \Delta \xi;$$

$$a_p = (U_p^+ - U_p^-) \Delta \eta + (V_p^+ - V_p^-) \Delta \xi + \left( \frac{1}{\Delta t} - S_{p_{ij}} \right) \frac{\Delta \xi \Delta \eta}{J}$$

$$B_{ij} = \left( \frac{c_{ij}^0}{\Delta t} + S_{c_{ij}} \right) \frac{\Delta \xi \Delta \eta}{J}$$

onde os índices  $\pm$  denotam a quantidade negativa ou positiva  $\Phi^\pm = 0,5(\Phi \pm |\Phi|)$ . Os termos provenientes da linearização do termo fonte para as componentes  $c_{xx}$  e  $c_{xy}$  são dados por:

$$S_{P_{xx}} = \left[ \frac{\partial u}{\partial x} - 2b^0 \left( c_{xx}^0 + c_{yy}^0 + \frac{(I_2^0 - I_1^0)}{3} \right) \right]_p$$

$$S_{P_{xy}} = \left[ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} - 2b^0 \left( c_{xx}^0 + c_{yy}^0 + \frac{(I_2^0 - I_1^0)}{3} \right) \right]_p$$

$$S_{C_{xx}} = \left[ 4b^0 + 2 \frac{\partial v}{\partial x} c_{yy}^0 \right]_p$$

$$S_{C_{xy}} = \left[ \frac{\partial u}{\partial y} c_{xx}^0 + \frac{\partial v}{\partial x} c_{yy}^0 \right]_p$$

Os índices superiores 0 indicam que a variável é calculada a partir do campo resultante do passo de tempo posterior. Esta aproximação pode ser utilizada em formulações pseudo-transientes sem problemas de precisão, pois não se está interessado na solução transiente, e sim na solução de estado estacionário. O problema foi implementado no Matlab 5.3. A matriz do sistema linear do MVF foi resolvida pelo método de gradientes biconjugados estabilizado, utilizando-se a função bicgstab.

## 2.5 Materiais e Caracterização Reológica

Os materiais utilizados foram dois poliestirenos de alto impacto (HIPS), fornecidas pela empresa INNOVA S/A. Utilizou-se uma amostra com um teor menor de polibutadieno, denominada HIPS 1, e outra com um maior teor, denominada HIPS2.

Os módulos de cisalhamento lineares, elástico e viscoso, foram medidos em um reômetro rotacional ARES (*advanced rheometric expansion system*), nas temperaturas de 240, 220, 200, 150 e 130 °C, nas faixas de frequência de 0,1-500 rad/s. As faixas de deformação de 3-5% para as temperaturas de 240, 220 e 200°C, e de 0,01-0,1% para as temperaturas de 130 e 150 °C, escolhidas a partir de testes de varreduras de deformação usados para determinar a região de comportamento viscoelástico linear. Utilizou-se uma geometria de pratos paralelos com diâmetro de 25mm e espessura da amostra de 1,95-2,1 mm. Os dados de viscosidade em cisalhamento foram obtidos através destes dados de módulo utilizando a regra de Cox-Merz, que estabelece a correspondência de dados de viscosidades obtidos em testes dinâmicos com dados de viscosidades obtidos em testes em estado estacionário. Utilizando o princípio de sobreposição tempo-temperatura (TTS) foi possível avaliar o comportamento linear em uma faixa de frequência de oito décadas as quais na temperatura de 220 °C ficam na faixa de 0,1-10<sup>7</sup> rad/s.

Os dados de viscosidade elongacional transiente foram medidos em um reômetro elongacional RME. As análises foram feitas nas temperaturas de 130, 140 e 150°C, nas taxas de alongação de 1; 0,1; e 0,01.

## 3 Resultados

### 3.1 Caracterização reológica e estimação de parâmetros

Os resultados de módulo viscoso e elástico são mostrados na Figura 3, os quais foram deslocados, utilizando-se o princípio da TTS, para a temperatura de 220°C, bem como o ajuste pela equação



constitutiva de viscoelasticidade linear de Maxwell. Para pequenas deformações (região linear), a equação constitutiva de Leonov tende ao comportamento da equação de Maxwell. Para este ajuste foram utilizados oito modos de relaxação. Os valores dos módulos de relaxação ( $G_i$ ) e tempos de relaxação ( $\lambda_i$ ) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de módulo e tempo de relaxação estimados para as amostras de HIPS's.

N	HIPS 1		HIPS 2	
	$G_i$ (Pa)	$\lambda_i$ (s)	$G_i$ (Pa)	$\lambda_i$ (s)
1	$1,2557 \cdot 10^7$	$2,7658 \cdot 10^{-8}$	$1,3213 \cdot 10^7$	$2,6617 \cdot 10^{-8}$
2	$6,8093 \cdot 10^5$	$1,0402 \cdot 10^{-6}$	$5,8538 \cdot 10^5$	$1,0550 \cdot 10^{-6}$
3	$1,9219 \cdot 10^5$	$1,6342 \cdot 10^{-5}$	$1,5680 \cdot 10^5$	$1,8978 \cdot 10^{-5}$
4	$1,2843 \cdot 10^5$	$2,0183 \cdot 10^{-4}$	$9,5899 \cdot 10^4$	$3,3182 \cdot 10^{-4}$
5	$8,4888 \cdot 10^4$	$1,8859 \cdot 10^{-3}$	$6,1710 \cdot 10^4$	$3,5702 \cdot 10^{-3}$
6	$4,5044 \cdot 10^4$	0,0150	$3,2249 \cdot 10^4$	0,0309
7	$9,7304 \cdot 10^3$	0,1012	$8,2609 \cdot 10^3$	0,2172
8	613,03	0,9150	$3,7159 \cdot 10^2$	1,8754

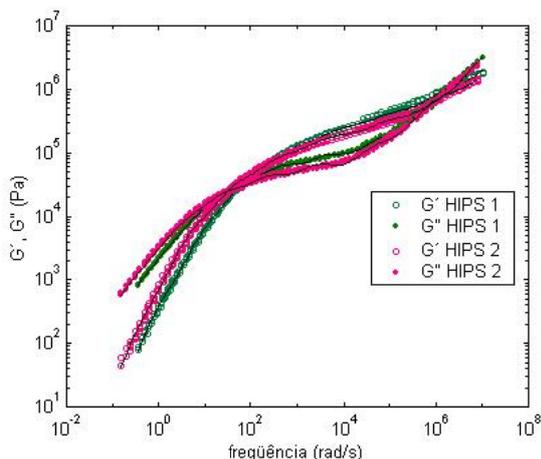


Figura 3: Sobreposição tempo temperatura para o material HIPS 1, também é mostrado o ajuste com oito modos de relaxação (linhas contínuas).

Estimados os parâmetros que governam o comportamento linear, e sua dependência com a temperatura é necessário estimar os parâmetros não-lineares do modelo de Leonov,  $\xi$  e  $v$ . Para isto utilizou-se dados de viscosidade elongacional transiente. Como pode ser visto nas Figura 4 e Figura 5, a equação constitutiva, com os parâmetros estimados, prediz muito bem o comportamento transiente em elongação do material. Porém acredita-se que os dados de viscosidade elongacional apresentados não são suficientes para estimar os 16 parâmetros não-lineares necessários. Os dados apresentados estão em uma estreita faixa de temperatura e taxa de elongação, não sendo suficientes para descrever o comportamento do material nas faixas desejadas.

Por esta razão decidiu-se desenvolver um método para medir viscosidade elongacional

utilizando o reômetro rotacional ARES. Esta técnica é muito pouco citada na literatura [14, 15]. Nesta técnica utiliza-se uma combinação entre as geometrias *Couette* e *Film Tension*. Utiliza-se uma peça da geometria *Film Tension* como fixador superior, o qual fica acoplado ao sensor de torque, e o cilindro interno do *Couette* como fixador inferior, o qual fica acoplado ao motor, que se movimenta em modo transiente a uma velocidade angular constante. A partir da área inicial e da velocidade angular do cilindro, calcula-se a área em função do tempo por uma expressão bem conhecida [16], enquanto a força longitudinal é calculada a partir do torque medido. Este método ainda está em fase de desenvolvimento. Estão sendo feitos estudos de confiabilidade do método. Os resultados prévios são poucos e decidiu-se não apresentá-los.

Tabela 2: Valores dos parâmetros não-lineares, do modelo de Leonov, estimados para as amostras de HIPS's.

N	HIPS 1		HIPS 2	
	$\xi$	$v$	$\xi$	$v$
1	0,2594	0,8913	0,2186	0,6285
2	1,940	1,603	$9,490 \cdot 10^{-4}$	0,2189
3	$7,948 \cdot 10^{-4}$	2,607	0,9992	$1,158 \cdot 10^{-5}$
4	$7,950 \cdot 10^{-4}$	3,998	$1,269 \cdot 10^{-5}$	0,7910
5	$2,806 \cdot 10^{-5}$	0,6905	$7,991 \cdot 10^{-6}$	0,1428
6	$1,698 \cdot 10^{-5}$	0,02391	$5,423 \cdot 10^{-5}$	0,01398
7	0,6518	7,108	$7,062 \cdot 10^{-3}$	2,199
8	0,3556	6,717	0,04896	0,7125

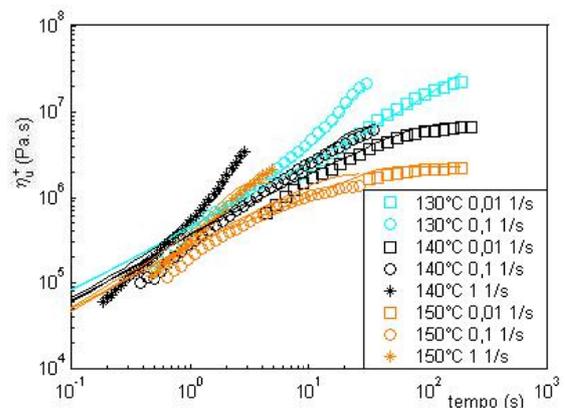


Figura 4: Dados de viscosidade elongacional transiente ( $\eta_u^+$ ) experimental (símbolos) e predito (linhas contínuas) por Leonov, para do material HIPS 1.

Para a estimação dos parâmetros da função viscosidade de Carreau e sua dependência com a temperatura, utilizadas na equação constitutiva White-Metzner, utilizou-se apenas dados de viscosidade em cisalhamento. Estes dados, bem como os ajustes, são mostrados nas Figura 6 à Figura 8. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 3. É interessante notar, na Figura 8, que a



viscosidade predita pela equação de Leonov, prediz toda a faixa de taxa de deformação medida, e que esta predição é independente dos parâmetros não-lineares. Também se deve ressaltar que mesmo que a função de Carreau não prediga o comportamento da alta taxa de deformação, pode-se usar este modelo sem grandes transtornos, pois esta situação dificilmente será observada no processo a ser simulado. A equação constitutiva de White-Metzner não tem um bom poder preditivo de propriedades transientes [17]. Devido a este fato, está sendo analisado o uso da teoria MSF (*molecular stress function*) para extrapolar dados de viscosidade elongacional estacionária a partir de dados de viscosidade elongacional transiente, como proposto por Wagner et al. [18]. A partir destes dados extrapolados pretende-se estimar os parâmetros da função tempo de relaxação.

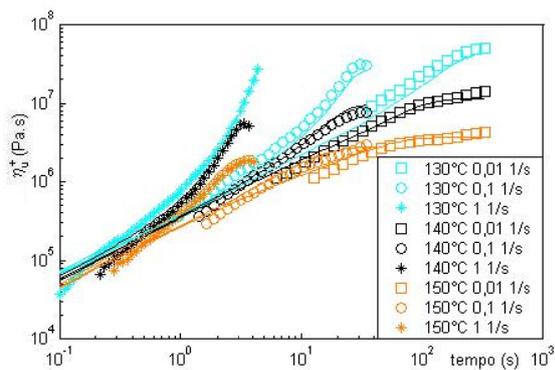


Figura 5: Dados de viscosidade elongacional transiente ( $\eta_u^+$ ) experimental (símbolos) e predito (linhas contínuas) por Leonov, para do material HIPS 2.

Tabela 3: Parâmetros estimados da equação constitutiva de White-Metzner.

HIPS	$\eta_0$ (Pa.s)	n	a	$K_1$ (s)
1	3457,9	0,0100	0,4205	0,0138
2	4453,1	0,2121	0,6661	0,0993

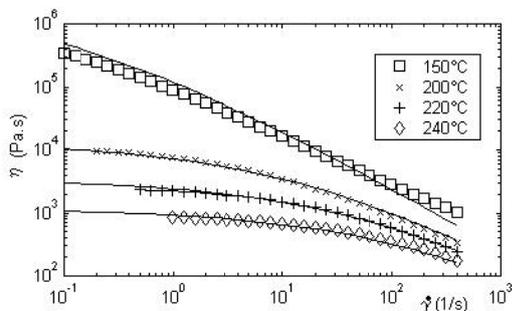


Figura 6: Dados experimentais (símbolos) e preditos (linhas contínuas) por White-Metzner, de viscosidade ( $\eta$ ) nas temperaturas analisadas para o HIPS 1.

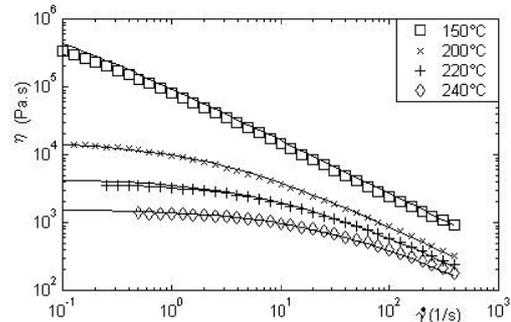


Figura 7: Dados experimentais (símbolos) e preditos (linhas contínuas) por White-Metzner, de viscosidade ( $\eta$ ) nas temperaturas analisadas para o HIPS 2.

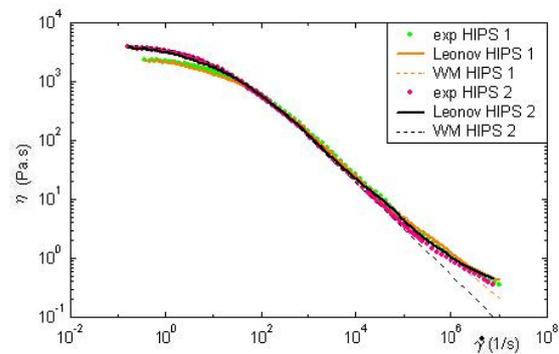


Figura 8: Curva mestra da viscosidade na temperatura de 220°C.

### 3.2 Avaliação da metodologia computacional

Como teste para a metodologia computacional, tentou-se reproduzir o problema apresentado em [19], o qual utilizou o material descrito em [8], onde foi apresentada sua caracterização reológica e os parâmetros estimados para as equações constitutivas.

Nas Figura 9 e Figura 10, são mostradas as malhas, na região confluyente, geradas no software comercial e pela metodologia desenvolvida. A malha gerada pelo software comercial é uma malha de elementos finitos, com elementos triangulares com 6 pontos de interpolação. Como a malha de volumes finitos é composta por volumes quadrangulares, tomou-se o cuidado de criar-se um volume para cada ponto de interpolação da malha de MEF utilizada no software comercial. Olhando superficialmente as figuras, pode-se pensar que uma malha é mais densa que a outra, mas isso não é verdade já que elas têm os mesmos pontos de cálculo.

Nas Figura 11 e Figura 12, são mostradas a interpolação do campo de velocidades, retirado do software comercial, na malha. Além da malha do MVF ser refinada o bastante para descrever todos os



22, 23 E 24 DE OUTUBRO DE 2007

pontos da malha de MEF ela deve ser capaz de interpolar os pontos de forma suave.

A eficiência do MVF implementado foi satisfatória para os modos com tempo de relaxação menor que 10s. Aparentemente, para valores acima deste valor, o método começa a apresentar problemas de convergência, sendo necessário diminuir o passo de tempo pseudo-transiente. Porém, do ponto de vista de aplicação prática, este problema não representa uma limitação importante, pois nas temperaturas de interesse no processo de coextrusão do HIPS (200°C-240°C) os tempos de relaxação ( $\lambda$ ) não ultrapassam o valor de 2s. Acredita-se que a dificuldade de convergência a tempos de relaxação muito grandes possa ser devido a duas razões. Primeiramente, o termo de dissipação  $b$ , na equação de Leonov, diminui com o aumento de  $\lambda$ , isto causa uma diminuição no valor do termo fonte, aumentando a influência do termo advectivo no problema. Problemas advectivos dominantes são conhecidos por apresentarem dificuldades numéricas. Em segundo lugar, os erros de interpolação do campo de velocidades calculado pelo software comercial, e sua diferenciação na malha de volumes finitos, podem acarretar descontinuidades no campo dos gradientes da velocidade, levando a soluções não realísticas, que desestabilizem o método iterativo.

Finalmente o resultado de toda essa metodologia está na Figura 13. Partindo de um ponto na interface, traçam-se linhas ortogonais as linhas de corrente. Neste caminho, calcula-se a primeira diferença de tensões normais, a partir do campo de tensões calculado pela equação constitutiva de Leonov. Então calcula-se a média integral em cada camada ( $\overline{N_{1,1}}$  e  $\overline{N_{1,2}}$ ), e a diferença entre elas para o cômputo do TNSD. Neste caso o valor não mudou de sinal, indicando que esta é uma situação de interface estável.

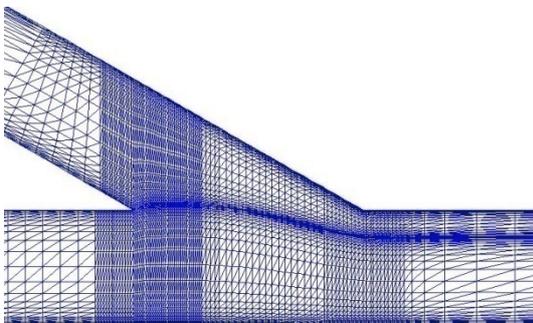


Figura 9: Malha gerada pelo software comercial.

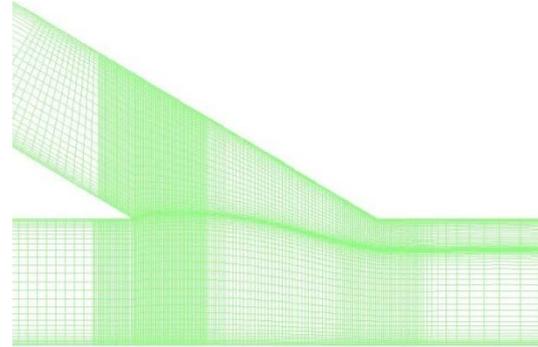


Figura 10: Malha gerada pela rotina desenvolvida e implementada no Matlab.

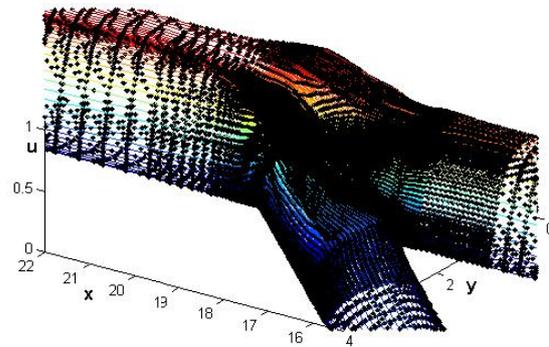


Figura 11: Campo de velocidade na direção  $x$  ( $u$ ) na região confluyente. Os pontos mostram os dados pontuais retirados do software comercial, na malha têm-se os valores interpolados.

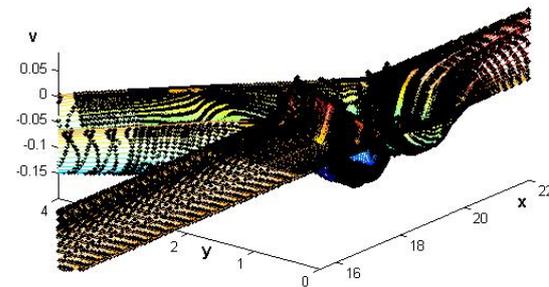
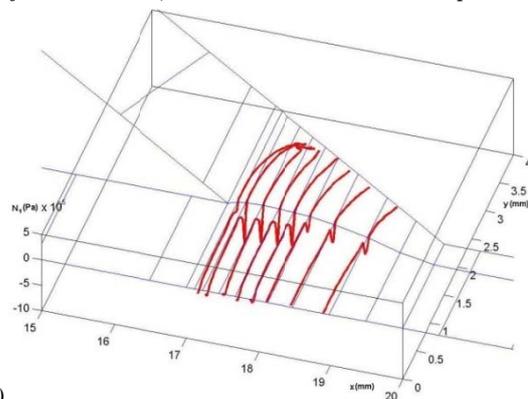


Figura 12: Campo de velocidade na direção  $y$  ( $v$ ) na região confluyente. Os pontos mostram os dados pontuais retirados do software comercial, na malha têm-se os valores interpolados.

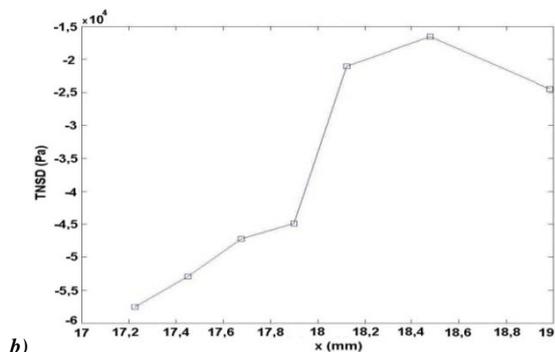


a)



## VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

22, 23 E 24 DE OUTUBRO DE 2007



b) *Figura 13: a) Exemplo de cálculo de TNSD. b) TNSD calculada para as linhas traçadas.*

### 4 Conclusão

Foi apresentada uma metodologia para prever a formação de instabilidades interfaciais do tipo *onda* utilizando o critério do sinal de TNSD. Descreveram-se os modelos constitutivos utilizados, bem como a metodologia e ferramentas computacionais necessárias. Também se apresentou a caracterização reológica necessária para a estimação dos parâmetros necessários aos modelos constitutivos.

Verificou-se que, a equação constitutiva de Leonov descreve satisfatoriamente os módulos lineares, o comportamento pseudoplástico e o transiente elongacional. Porém dados em outras taxas de deformação e temperaturas, além das apresentadas, são necessários para prever o comportamento elongacional na região de interesse.

Por fim apresentou-se um exemplo de uso da metodologia computacional. Constatou-se que, em determinadas situações (tempos de relaxação maiores que 10s), o aumento do carácter advectivo das equações diferenciais, e erros nos cálculos do gradiente da velocidade são responsáveis pelas dificuldades de convergência do método. Contudo, do ponto de vista de aplicação prática, este problema não representa uma limitação importante, pois nas temperaturas de interesse no processo de coextrusão do HIPS (200°C-240°C) os tempos de relaxação ( $\lambda$ ) não ultrapassam o valor de 2s.

### 5 Agradecimentos

Os autores agradecem à Diretoria de Desenvolvimento e Tecnologia e à equipe de Pesquisa e Desenvolvimento da Innova S.A. pelo financiamento do projeto e pelo suporte técnico.

### 6 Bibliografia

1. Schrenk, W.J.; Bradley, N.L.; Alfrey, T.; *Polym Eng Sci* 1978, 18, 620.
2. Han, C.D.; Shetty, R.N.; *Polym Eng Sci* 1978, 18, 180.
3. Mavridis, H.; Shroff, R.N.; *Polym Eng Sci* 1994, 38, 559.
4. Ramanathan *ANTEC 2006 - Conference Proceedings*, v 1, 2006, p 224.
5. Perdikoulis, J; Tzoganakis, C; *Polym Eng Sci* 2000, 40, 1056.
6. Zatloukal, M.; Tzoganakis, C; Vleck, J.; Saha, P.; *Int Polym Processing* 2001, 16, 198.
7. Zatloukal, M.; Kopytko, W.; Lengálová, A.; Vlcek, J.; *J Appl Polym Sci*, 2005, 98, 153.
8. Zatloukal, M.; *J Non-Newt Fluid Mech*, 2003, 113, 209.
9. Pivokonsky, R.; Zatloukal, M.; Flip, P.; *J Non-Newt Fluid Mech*, 2006, 135, 58.
10. Leonov, A.I.; ; *J Non-Newt Fluid Mech*, 1992, 42, 323.
11. Kwon, Y.; Leonov, A.I.; *J Non-Newt Fluid Mech*, 1995, 58, 25.
12. Barnes, H.A.; Roberts, G.P.; *J Non-Newt Fluid Mech*, 1992, 44, 113.
13. Matsunaga, K.; Kajiwara, T.; Funatsu, K.; *Polym Eng Sci* 1998, 38, 1099
14. Padmanabhan, M.; Kasehagem, L.J.; Macosko, C.W.; *J Rheol* 1996, 40, 473.
15. Connelly, R.W.; Garfield, L.J.; Pearson, G.H.; *J Rheol* 1979, 23, 1979.
16. Macosko, C.W.; *Rheology, Principles, Measure and Applications*, Wiley, 1993.
17. Ganpule, H. K.; Khomami, B.; *J Non-Newt Fluid Mech*, 1999, 80, 217.
18. Wagner, M. H.; Bastian, H.; Bernnat, A.; Kurzbeck, S.; Chai, C. K.; *Rheol Acta* 2002, 41, 316.
19. Martyn, M.T.; Spares, R.; Coates, P.D.; Zatloukal, M.; *ANTEC 2005 - Conference Proceedings*, v 1, 2005, p 81.