

IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA *FIBER WINDUP* PARA MEDIDA DE VISCOSIDADE ELONGACIONAL EM UM REÔMETRO ROTACIONAL

Luciano F. da Silva¹, Argimiro R. Secchi¹, Nilo S. M. Cardozo^{1*}, Leonardo de A. Vignol², Marcus F. Dal Pizzol²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre-RS
nilo@enq.ufrgs.br

² Centro de Tecnologia em Estirênicos – Innova S/A – Triunfo-RS

A viscosidade elongacional é uma importante propriedade não-linear de polímeros fundidos. Ela domina processos nos quais o polímero é submetido a deformações puramente elongacionais, tais como, moldagem por sopro, termoformagem, estiramento de filmes extrudados, etc. A técnica *Fiber Windup* é uma adaptação da idéia original do reômetro de Meissner para medir η_u^+ utilizando reômetros rotacionais de deformação controlada, comumente utilizados em ensaios de cisalhamento. Neste trabalho a técnica *Fiber Windup* foi implementada em um reômetro rotacional *ARES* e a reprodutibilidade da técnica foi testada na análise de materiais poliestirenicos. A reprodutibilidade encontrada foi boa, obtendo-se em todos os testes valores de desvio padrão menores do que 10%, exceto nos estágios inicial e final do teste onde torques muito pequenos são registrados. Com o HIPS analisado chegou-se a deformações de $\epsilon_H \approx 3$, o que já corresponde a valores próximos ao estado estacionário deste material. Com o GPPS, devido a sua alta elasticidade, chega-se a deformações de $\epsilon_H \approx 5$ na temperatura de 140°C.

Palavras-chave: *Viscosidade Elongacional, Propriedades Reológicas, Reometria, Reômetro Rotacional, Poliestireno.*

FIBER WINDUP TECHNIQUE IMPLEMENTATION TO MEASURE ELONGATIONAL VISCOSITY IN ARES ROTATIONAL RHEOMETER

Elongational viscosity is an important non-linear property of melt polymers. It dominates process in which the melt undergoes purely elongational strain, such as, blow molding, thermoforming, film extruded pulling, etc. The *Fiber Windup* technique is an adaptation of the Meissner rheometer original idea to measure η_u^+ using strain controlled rotational rheometers, generally used for shear tests. In this paper, the *Fiber Windup* technique was implemented in an *ARES* rotational rheometer and its reproducibility was tested in the analysis of polystyrene samples. The data obtained showed good reproducibility, with standard deviation values lower than 10% being obtained in all tests, except for the low torque regions at the initial and final stages of each test. For HIPS samples strain values of $\epsilon_H \approx 3$ were reached, which for this sample corresponds to values close to the steady state. For GPPS, due to its high elasticity, values of $\epsilon_H \approx 5$ could be reached at the test temperature of 140°C.

Keywords: *Elongational Viscosity, Rotational Rheometers, Polystyrene.*

Introdução

Ao contrário do que acontece para fluidos newtonianos, a viscosidade elongacional dos polímeros fundidos dificilmente pode ser correlacionada com a viscosidade em cisalhamento, devendo ser medida independentemente. A dificuldade em se obter medidas de viscosidade elongacional está no fato de que para se obter uma deformação livre de cisalhamento deve-se evitar o contato com superfícies sólidas adjacentes. Isto é um grande empecilho, pois o polímero fundido é deformado pela gravidade, principalmente na etapa de elevação da temperatura da amostra até a temperatura de ensaio. Alguns autores tentaram contornar este problema utilizando um meio líquido sustentador para compensar a gravidade, no qual a amostra flutua sem interferência no processo de extensão. Além das dificuldades de manuseio, as temperaturas de ensaio são limitadas pela estabilidade do líquido. Mais tarde surgiram reômetros nos quais o corpo de prova flutuava em colchões de ar. Outro problema é que o corpo de prova se torna mais longo e fino com o aumento

da deformação, ficando mais difícil manter a uniformidade da seção transversal e havendo diminuição da magnitude da força medida.

Existem vários métodos de medida de viscosidade elongacional, sendo que entre os mais populares pode-se citar o *Polymer Melt Elongational Rheometer (RME)*, *Rheotens*, *Extensional Viscosity Fixture (EVF)* e escoamentos de entrada. MEISSNER [1] desenvolveu uma técnica de grampos rotatórios a qual consiste de dois pares de rodas com pequenos dentes que prendem o corpo de prova e promovem uma deformação uniforme, a taxa de deformação constante, pela rotação dos cilindros, puxando e recolhendo as extremidades do corpo de prova em direções opostas. MACOSKO e LORNTSON [2] fizeram uma adaptação da idéia de Meissner, para medir viscosidade elongacional uniaxial transiente (η_u^+) utilizando reômetros rotacionais comumente utilizados em ensaios de cisalhamento. Esta técnica é utilizada na literatura por poucos autores, e na maioria das vezes é chamada de *Fiber Windup*. Reômetros rotacionais com deformação controlada geralmente apresentam dois encaixes para o alojamento das peças fixadoras de amostra. Um fixo, no qual o há um sensor que mede o torque no eixo da peça, e outro móvel que faz um movimento de rotação. Na técnica *Fiber Windup* acopla-se um tambor em um encaixe, no qual a amostra se enrola, e um braço de alavanca no outro, de acordo ao esquema de montagem representado na Figura 1. Deve-se observar que a extremidade presa ao braço de alavanca fica fixa, não recolhendo o corpo de prova, podendo resultar em não uniformidade da seção transversal deste ao longo do ensaio. CONNELLY *et al* [3] utilizaram técnicas de fotografia seqüencial para verificar a uniformidade da seção transversal do corpo de prova ao longo do ensaio. Mostraram que quando a resposta do polímero é dominada pelas suas características elásticas, a seção transversal permanece uniforme o bastante para garantir que a taxa de deformação experimentada por mais de 90% do comprimento livre do corpo de prova seja igual à taxa de deformação nominal calculada a partir dos parâmetros geométricos.

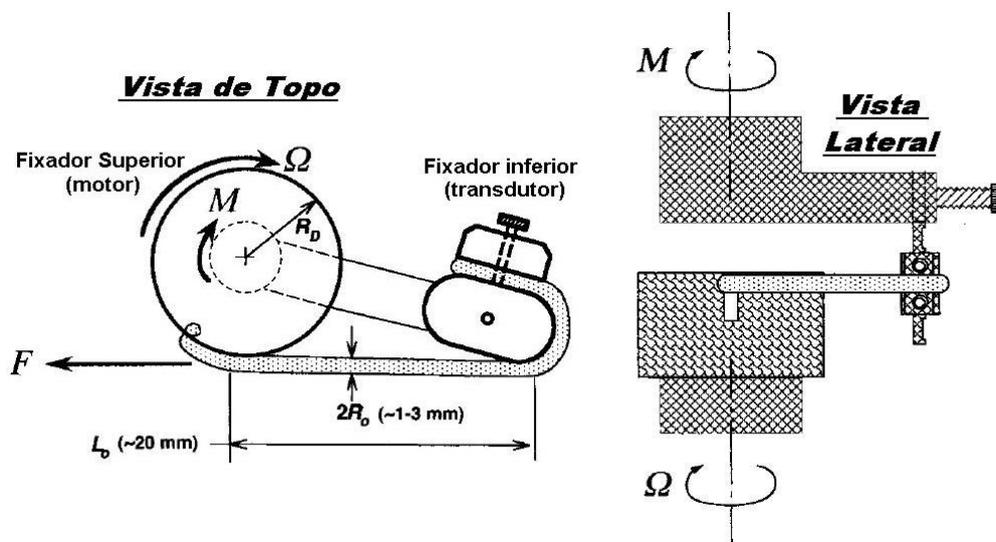


Figura 1: Esquema da técnica *Fiber Windup*, adaptado de PADMANABHAN *et al* (1996)

MACOSKO e LORNTSON [2], EVERAGE e BALLMAN [4] e PEARSON e CONNELLY [5] utilizaram esta técnica para caracterizar, respectivamente, *grades* de polietileno para moldagem por sopro, poliestireno e adesivos a base de poliéster. PADMANABHAN *et al* [6] adaptaram o método a reômetros rotacionais modernos e caracterizaram poli-isobutileno e polietileno para ilustrar a capacidade do método, conseguindo chegar a valores de deformação de Hencky $\epsilon_H = 6$. PADMANABHAN [7] ilustra o uso desta técnica para medir fluidos de alta viscosidade utilizados na indústria de alimentos, como massas de pão.

Este trabalho corresponde à primeira etapa do projeto que visa utilizar a técnica *Fiber Windup* para determinação da viscosidade elongacional de polímeros termoplásticos em um reômetro rotacional *ARES*. Nesta etapa foi estabelecida a metodologia para realização das medidas e

a análise de reprodutibilidade da técnica implementada, através da análise de amostras de poliestireno.

Experimental

Ensaio de viscosidade elongacional Fiber Windup

A técnica *Fiber Windup* foi adaptada à um reômetro rotacional *ARES* (*advanced rheometric expansion system*) da *Rheometrics Scientifics*, o qual é um reômetro de deformação controlada e pode, assim, ser operado com uma velocidade de rotação pré-definida. Nesta adaptação combinou-se duas geometrias de ensaio comercializadas com este reômetro, *Couette* e *Film Tension*. Fotos desta montagem são mostradas na Figura 2. 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 no modo de operação transiente, à uma velocidade angular constante. O cilindro do *Couette* é uma peça com a superfície cilíndrica lisa, sem encaixes para fixar a amostra. Para prender a amostra nesta peça foi necessária a confecção de um grampo apropriado. Este grampo foi confeccionado em um pequeno lingote de cobre. Escolheu-se o cobre devido à baixa dureza deste, assim evita-se riscar a peça do *Couette*. Como ilustrado na Figura 3. O primeiro toque do grampo no corpo de prova ocorre na deformação de aproximadamente 3,1. Este limite de deformação não é tão baixo quando comparado com outras técnicas de medida de viscosidade elongacional como o *EVF* e o *SER* [8]. Um esquema do dispositivo *EVF* é mostrado na Figura 4. O dispositivo *EVF* pode alcançar uma deformação máxima de 4,3, sendo que se corpos de prova com espessura maior que 1 mm forem usados pode-se chegar à deformação de apenas 3,4, pois as extremidades da amostra entrarão em contato após $\frac{3}{4}$ de revolução.



Figura 2: Combinação entre as geometrias *Couette* e *Film Tension*.

Assumindo dimensões uniformes da amostra, alongação homogênea, e que não há escorrimto devido a gravidade, a análise do escoamento uniaxial [3] leva às seguintes expressões para a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) e para a primeira diferença de tensões normais ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$).

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Omega \cdot R_D}{L_0} \quad (1),$$

$$\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t) = \frac{M(t) \exp(\dot{\epsilon}t)}{R_D \pi R_0^2} \quad (2)$$

onde Ω é a velocidade angular de rotação, R_D é o raio do cilindro, L_0 é o comprimento livre entre a tangente do cilindro e a tangente do apoio, M é o torque, t é o tempo, R_0 é o raio inicial do corpo de prova. A viscosidade elongacional uniaxial transiente pode ser calculada usando a definição:

$$\eta_u^+(t) = [\sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t)] / \dot{\epsilon} \quad (3)$$

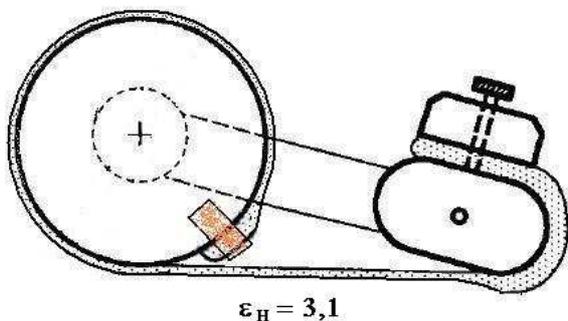


Figura 3: Deformação alcançada com a técnica *Fiber Windup*.

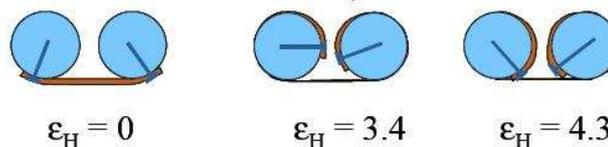


Figura 4: Deformação alcançada com o dispositivo *EVF*.

As temperaturas escolhidas para os ensaios foram 140 e 150°C, pois nestas temperaturas não foi observado escorrimento do corpo de prova devido à gravidade. Escolheu-se inicialmente fazer os ensaios em três taxas diferentes, 0,01; 0,1; e 1s⁻¹. Então se examinou, em relação ao erro, o espaçamento na região do *strain hardening* entre as curvas obtidas e escolheu-se fazer mais uma ou duas taxas de alongação por década.

Preparação dos corpos de prova

Neste estudo foram utilizados poliestireno cristal, também conhecido como *GPPS* (*general purpose polystyrene*), e poliestireno de alto impacto, também conhecido como *HIPS* (*high impact polystyrene*). Os materiais foram fornecidos pela empresa INNOVA S.A. Utilizou-se um material de cada tipo, e serão chamados de *GPPS* e *HIPS*.

Os corpos de prova foram preparados com o auxílio de um *plastômetro*. O espaguete de polímero extrudado é cortado em pedaços de 5 cm de comprimento. Para as amostras de *HIPS* e *GPPS* utilizadas, a temperatura de 200°C e um peso de 5 kg foram suficientes para garantir que o produto saia pela matriz do *plastômetro* tomando a forma desejada; a consistência do fundido é boa; e não há escoamento excessivo, garantindo que o corpo de prova tenha um diâmetro uniforme. Devido ao fato de materiais como *HIPS* e *GPPS* serem muito pouco maleáveis, a extremidade do corpo de prova que se fixa a peça superior (*Film Tension*), foi dobrada a quente, com o auxílio de um soprador e um alicate de bico. Antes de fixar o corpo de prova mede-se o seu diâmetro com um paquímetro com precisão de ± 0,05mm.

Para garantir a inexistência de folgas na fixação do corpo de prova, devido a amolecimento e dilatação, primeiramente aquece-se o forno por dois minutos a uma temperatura de 110°C, suficiente para tornar o material levemente maleável. Então gira-se o motor de modo a esticar levemente o corpo de prova, sem estirá-lo. Então, eleva-se a temperatura do forno a temperatura do ensaio.

Resultados e Discussão

Para estudar a reprodutibilidade do ensaio, foram realizadas séries de experimentos com mais de três repetições. O desvio padrão percentual ficou abaixo de 10% em uma grande faixa de tempo de teste, em praticamente todas as temperaturas e taxas de alongação analisadas. Como pode

ser visto na Figura 5, o desvio padrão para os quatro materiais analisados fica acima de 10% apenas no início e no final do teste. Isto é devido aos baixos valores de torque gerados nestas regiões, os quais ficam próximos da precisão do sensor do reômetro utilizado (2 gf.cm). No início do teste o baixo torque é resultante da pequena deformação, enquanto que no final, a diminuição de torque deve-se à diminuição da área transversal da amostra. Na maior parte do ensaio, o desvio padrão permanece dentro da faixa de 3 a 8%. A condição na qual o torque medido fica abaixo da precisão, vai depender da combinação de três fatores, a resistência do material, a temperatura e a taxa de alongação.

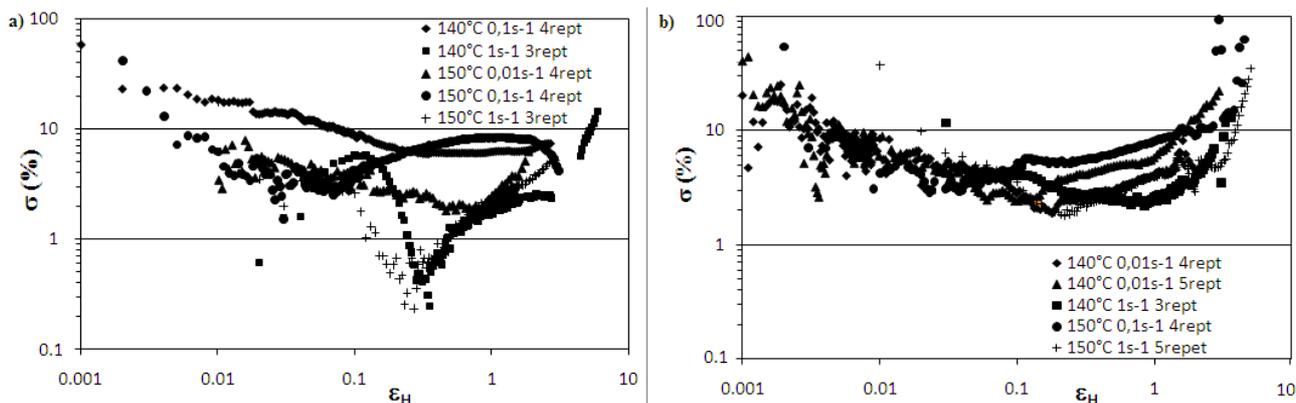


Figura 5: Desvio padrão para as medidas de viscosidade alongacional nos materiais GPPS2 (a) e HIPS (b).

Nas figuras abaixo são mostrados os resultados dos ensaios para o HIPS1, na temperatura de 140°C (Figura 6) e na temperatura de 150°C (Figura 7). Ambas as figuras mostram η_u^+ se desenvolvendo com a variável tempo (a) e com a variável deformação ϵ_H (b). Nos ensaios nas taxas de alongação de 0,01 s⁻¹ a 140°C e 0,1 s⁻¹ a 150°C, o estado estacionário é atingido em deformações abaixo de 1,5. Nos ensaios realizados com este material, as medidas após o toque do grampo na deformação de aproximadamente $\epsilon_H \approx 3,1$ não são confiáveis. Por este motivo não são mostrados aqui. Após o toque, há uma pequena queda no valor de η_u^+ , semelhante a um degrau, e logo após ocorre o rompimento do corpo de prova. Neste toque, o grampo separa o corpo de prova da superfície cilíndrica em até 3mm, de forma brusca. Além disto, as bordas do grampo são retas, contribuindo para a concentração de tensões e rompimento do corpo de prova. Na maioria das curvas apresentadas para o HIPS nota-se uma diminuição da derivada no final da curva, indicando que a medida vai até um ponto próximo do estado estacionário.

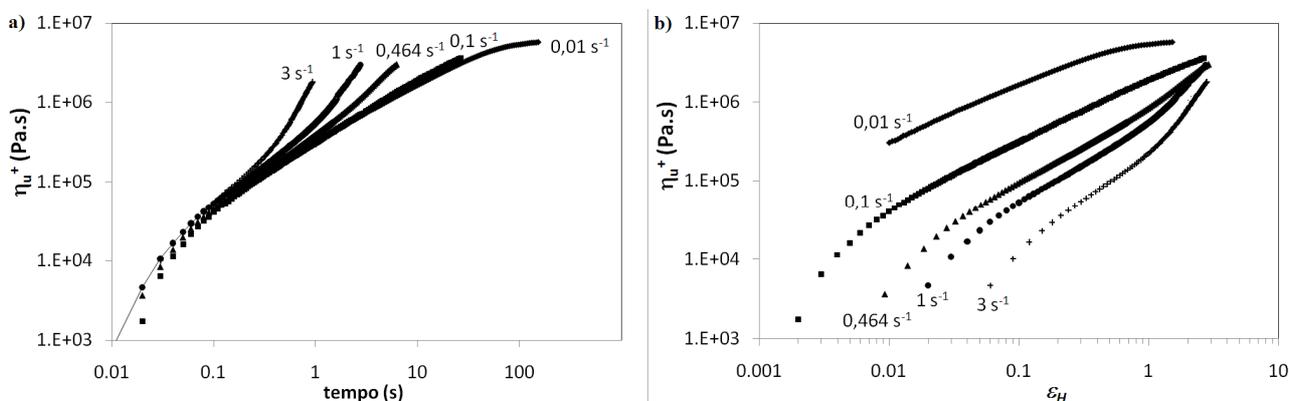


Figura 6: Resultados de viscosidade alongacional do HIPS a temperatura de 140°C, a) em função do tempo, b) em função da deformação.

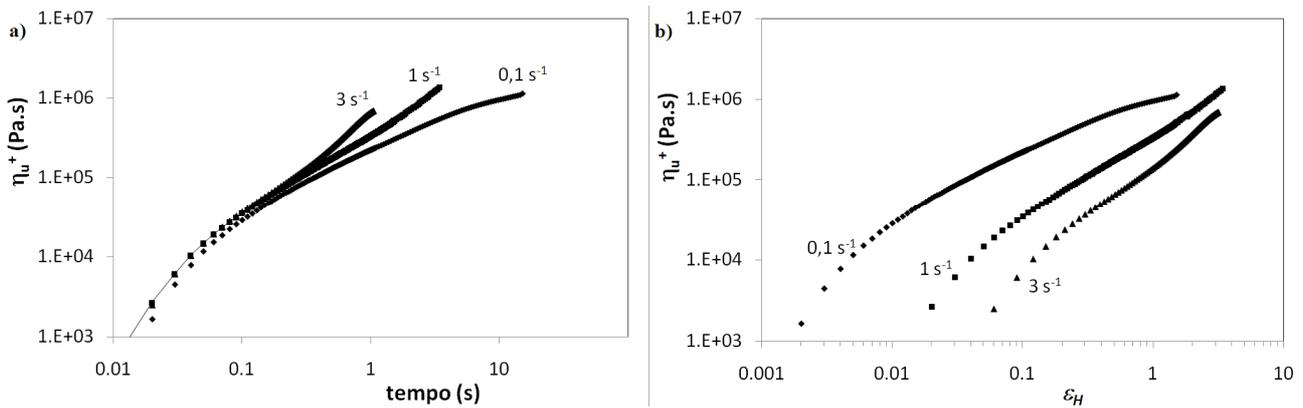


Figura 7: Resultados de viscosidade elongacional do HIPS a temperatura de 150°C, a) em função do tempo, b) em função da deformação.

Nas Figuras abaixo são mostrados os resultados dos ensaios para o GPPS, na temperatura de 140°C (Figura 8) e na temperatura de 150°C (Figura 9). Para a temperatura de 140°C as medidas realizadas às taxas de deformação mais altas, os pontos após o toque na deformação de 3,1 parecem ser confiáveis. Isto pode ser constatado pelas curvas apresentadas, pois não há mudanças na tendência após o toque. É de notar-se que este material apresenta um grau de *strain hardening* maior que o HIPS. Isto significa que ao se deformar, o material dissipa menos energia, relaxando menos e acumulando elasticamente a energia da deformação. Isto dá uma maior resistência ao material, fazendo com que ele absorva melhor a deformação adicional inerente ao toque, evitando seu rompimento. O mesmo não acontece com o HIPS, pois a característica elástica nas condições de

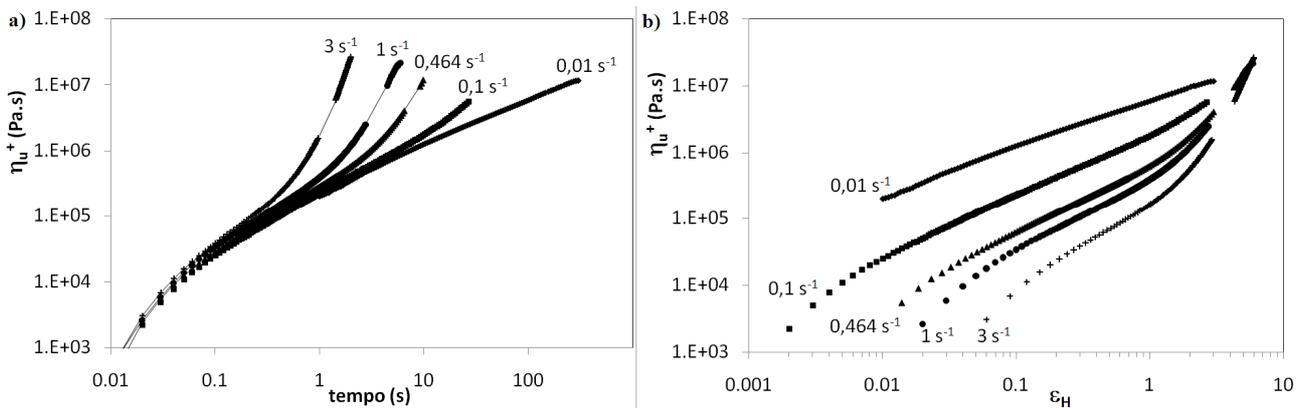


Figura 8: Resultados de viscosidade elongacional do GPPS a temperatura de 140°C, a) em função do tempo, b) em função da deformação.

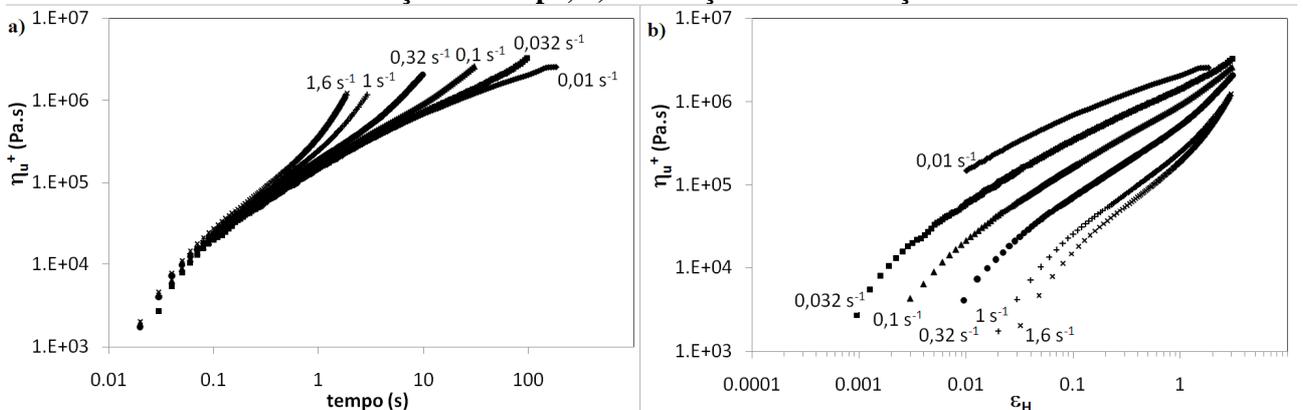


Figura 9: Resultados de viscosidade elongacional do GPPS a temperatura de 150°C, a) em função do tempo, b) em função da deformação.

ensaio é fraca, sendo que a energia da deformação é facilmente dissipada ocasionando a ruptura viscosa do corpo de prova. Diferentemente do HIPS, em poucas taxas de alongação pode-se observar uma tendência ao estado estacionário. Isto também pode ser devido à forte característica elástica do material. À temperatura de 150°C o grau de *strain hardening* é menor. Isto expressa que a característica elástica do GPPS é menor nesta temperatura. Sendo que para esta condição de teste nenhuma curva é confiável após o toque, nota-se que esta característica é importante para evitar a ruptura do corpo de prova.

Conclusões

Em um reômetro rotacional, comumente utilizado para ensaios em cisalhamento, foi implementada a técnica *Fiber Windup* para medida de viscosidade alongacional uniaxial transiente. Foram descritas particularidades dos dispositivos utilizados e da montagem destes. Os procedimentos adotados para preparação do corpo de prova e sua fixação, bem como o correspondente ao tratamento dos dados de torque para a obtenção de η_u^+ , mostraram-se adequados, tendo-se bom nível de reprodutibilidade, obtendo-se em todos os testes valores de desvio padrão menores do que 10%, exceto nos estágios inicial e final do teste onde torques muito pequenos são registrados. A deformação máxima que pode ser medida pela técnica mostrou ser dependente das características reológicas da amostra, sendo que para o HIPS chegou a $\epsilon_H \approx 3,1$, enquanto para o GPPS atingiu-se $\epsilon_H \approx 5,0$. Estes resultados justificam estudos adicionais com relação ao uso da técnica implementada, sendo que a próxima etapa do trabalho consistirá na comparação dos resultados obtidos com dados fornecidos por outras técnicas de medida de viscosidade alongacional.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, e a empresa Innova S.A.

Referências Bibliográficas

1. J. Meissner *Rheol. Acta*, 1969, 8, 78.
2. C.W. Macosko; J.M. Lorntson *SPE Tech Papers*, 1973, 19, 461.
3. R.W. Connelly; L.J. Garfield; G.H. Pearson *J Rheol*, 1979, 23, 651.
4. A.E. Everage; R.L. Ballman *J Appl Polym Sci*, 1976, 20, 1137.
5. G.H. Pearson; R.W. Connelly *J Appl Polym Sci*, 2003, 27, 3, 969.
6. M. Padmanabhan; L.J. Kasehagen; C.W. Macosko *J Rheol*, 1996, 40, 4, 473.
7. M. Padmanabhan *J Food Eng*, 1995, 25, 311.
8. M.L. Sentmanat *Rheol Acta*, 2004, 43, 657.