

2

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE MODELOS REFORÇADOS COM FIBRAS E DO POLIPROPILENO

A matriz dos PP apresenta os efeitos de dissipação viscosa e armazenamento da energia elástica, além de uma viscosidade com comportamento pseudoplástico (*shear-thinning*) a altas taxas de cisalhamento. A reometria capilar permitirá a obtenção das viscosidades cisalhante e elongacional aparente dos materiais à base de PP a altas taxas de cisalhamento.

2.1 Reometria

Neste trabalho será utilizado apenas o reômetro capilar para a caracterização reológica do polipropileno puro e do reforçado com fibra de vidro.

2.1.1 Reômetro Capilar

A reometria capilar é uma técnica consagrada para a análise reológica de materiais poliméricos sob altas taxas de cisalhamento, sendo muito utilizada para pesquisa e desenvolvimento de polímeros que sofram altas taxas de cisalhamento nas etapas de processamento.

É utilizado para medir a viscosidade aparente de um fluido, deformando-o por extrusão através de um capilar. Assim, o fluido é pressionado em um barril aquecido a uma temperatura pré-estabelecida. A fig. 2.1 apresenta um esquema deste tipo de reômetro. Neste esquema do reômetro capilar tem-se que a queda de pressão total medida pelo reômetro

é uma soma entre uma contribuição da queda de pressão na entrada do capilar e a queda de pressão no capilar, sendo descrita pela eq.[2-1]:

$$\Delta P_t = \Delta P_e + \Delta P_c \quad (2-1)$$

onde ΔP_e é a queda de pressão na entrada do capilar e ΔP_c é a queda de pressão no capilar. A parcela referente à queda de pressão na entrada do capilar é utilizada nas análises de Cogswell [4] e Binding [1] para estimar a viscosidade elongacional aparente do material, enquanto a queda de pressão no capilar é utilizada para calcular a viscosidade cisalhante do fluido.

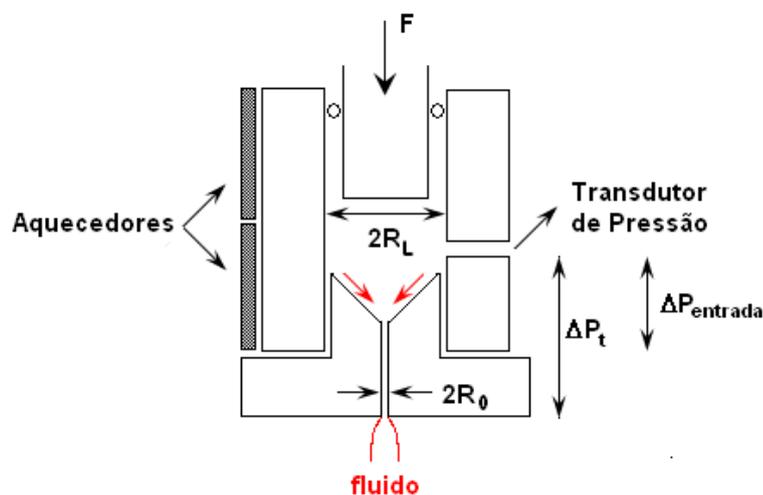


Figura 2.1: Esquema de um reômetro capilar.

O reômetro capilar utilizado foi o reômetro da marca Rheometric Scientific, modelo Advanced Capillary Extrusion Rheometer - ACER 2000, apresentado na fig. 2.2.

É composto por um barril de 20 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento, dois transdutores de pressão (70 MPa e 100 MPa), três termopares além de dois jogos de capilares.

Os ensaios podem ser controlados pela taxa de cisalhamento, tensão cisalhante, tempo ou densidade.

Os testes com o polipropileno serão controlados pela taxa de cisalhamento, onde para cada taxa de cisalhamento escolhida previamente será medido um valor experimental para a viscosidade aparente. Este valor da viscosidade aparente será medido no momento em que o escoamento tenha atingido o regime permanente.

Neste tipo de reômetro só é possível trabalhar com fluidos muito viscosos e a altas taxas de cisalhamento.



Figura 2.2: Reômetro capilar ACER 2000.

Com objetivo de entender o funcionamento deste equipamento, realizaram-se testes com o fluido padrão polibuteno, à temperatura de 25°C. O teste foi controlado pela taxa de cisalhamento. Utilizou-se um capilar de 20 mm de comprimento e 0.5 mm de diâmetro ($L/D = 40$). A fig. 2.3 apresenta o gráfico obtido no teste.

Observando a curva da viscosidade x taxa de cisalhamento obtida no teste, nota-se que o fluido possui uma viscosidade constante e igual a 4.9 Pa.s para a temperatura de 25°C, sendo o polibuteno um fluido Newtoniano. No entanto, o valor da viscosidade cisalhante obtido não está de acordo com o fornecido pelo fabricante. Uma possível razão para este erro deve-se ao fato de que os reômetros capilares só trabalham com fluidos muito viscosos. No entanto foi observado que a pressão medida durante o teste estava abaixo da pressão mínima estabelecida pelo fabricante do reômetro igual a 3 MPa. Assim, o teste não foi conclusivo.

Na análise do escoamento em um capilar algumas hipóteses são necessárias:

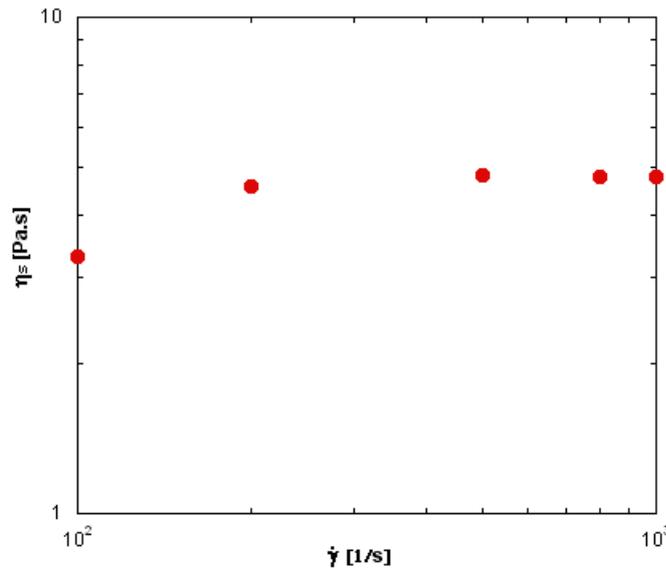


Figura 2.3: Curva da viscosidade cisalhante em função da deformação.

- regime laminar;
- regime permanente;
- escoamento desenvolvido ($v_r = v_\theta = 0$);
- não deslizamento nas paredes;
- fluido incompressível;
- viscosidade independe da pressão;
- escoamento isotérmico.

Como foi dito anteriormente, nos reômetros capilares é possível obter medidas tanto de viscosidade cisalhante quanto para viscosidade elongacional aparente. As medidas de viscosidade cisalhante são obtidas com os capilares axissimétricos cônicos e convergentes. As medidas da viscosidade elongacional podem ser obtidas com os capilares semi-hiperbólicos, juntamente com análises teóricas, como por exemplo as análises de Cogswell [4] e de Binding[1].

A figura 2.4 apresenta as curvas que descrevem as geometrias cônicas e semi-hiperbólicas utilizadas na obtenção das viscosidades cisalhante e elongacional aparente.

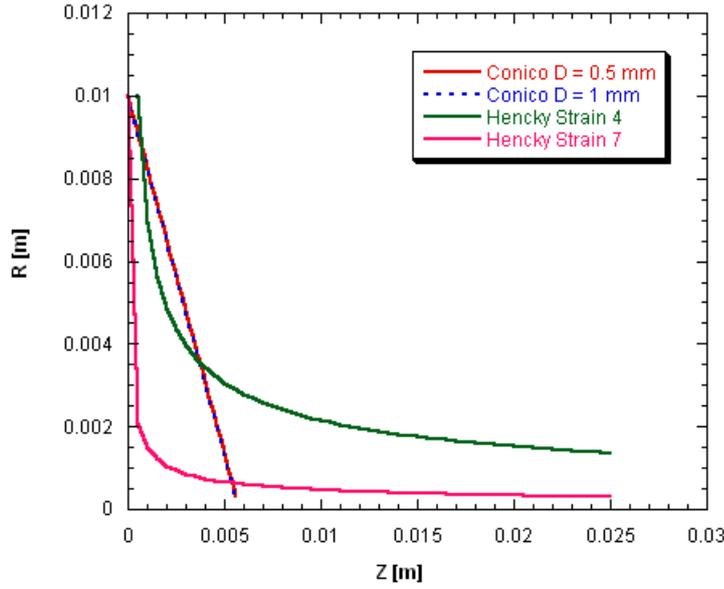


Figura 2.4: Geometria dos capilares.

2.1.2 Medidas de Viscosidade Cisalhante

Para a medida da viscosidade cisalhante, o reômetro capilar baseia-se na solução do escoamento no interior de um duto circular. Considerando escoamento em regime permanente, desenvolvido, o componente cisalhante τ_{rz} da tensão é descrito pela eq.[2-2]:

$$\tau_{rz} = \frac{r}{2} \frac{dp}{dz} = \frac{r}{2} \frac{\Delta p}{L}, \quad (2-2)$$

sendo r a coordenada radial, z a coordenada axial, Δp a queda de pressão e L o comprimento do capilar. Da eq.[2-2] é possível obter a tensão cisalhante na parede do barril do reômetro, em $r = R$. Assim, a tensão cisalhante na parede é dada pela eq.[2-3]:

$$\tau_w = \tau_{rz}|_{r=R} = \frac{R}{2} \frac{\Delta p}{L}, \quad (2-3)$$

$$\tau_{rz} = \frac{r}{R} \tau_w. \quad (2-4)$$

A vazão no escoamento é dada pela eq.[2-5]:

$$Q = \int_0^R u(r) 2\pi r dr = \pi [r^2 u(r)]_0^R - \pi \int_0^R r^2 \frac{du}{dr} dr. \quad (2-5)$$

Fazendo uma mudança de variáveis onde:

$$r = \frac{R}{\tau_w} \tau_{rz} \Rightarrow dr = \frac{R}{\tau_w} d\tau_{rz}, \quad (2-6)$$

e substituindo estas novas variáveis na eq.[2-5], pode-se escrever a vazão Q pela eq.[2-7]:

$$Q = -\pi \int_0^{\tau_w} \left(\frac{R}{\tau_w} \right)^3 \tau_{rz}^2 \frac{du}{dr} d\tau_{rz}. \quad (2-7)$$

Da regra de Leibnitz (diferenciação de integrais), obtém-se:

$$\frac{dQ}{d\tau_w} = \pi \int_0^{\tau_w} \frac{3R^3}{\tau_w^4} \tau_{rz}^2 \frac{du}{dr} d\tau_{rz} - \pi \frac{R^3}{\tau_w} \frac{du}{dr} \Big|_{\tau_w}, \quad (2-8)$$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{d\tau_w} = -\frac{3}{\tau_w} Q - \pi \frac{R^3}{\tau_w} \frac{du}{dr} \Big|_{\tau_w}, \quad (2-9)$$

$$\Rightarrow \frac{du}{dr} \Big|_{\tau_w} = \dot{\gamma}_w = \frac{Q}{\pi R^3} \left[3 + \frac{\tau_w}{d\tau_w} \frac{dQ}{Q} \right]. \quad (2-10)$$

A eq.[2-10] pode ser manipulada matematicamente, chegando-se a equação de Weissenberg-Rabinowitsch (eq.[2-11]):

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{aw} \left[3 + \frac{d(\ln Q)}{d(\ln \Delta p)} \right], \quad (2-11)$$

onde a eq.[2-12],

$$\dot{\gamma}_{aw} = \frac{4Q}{\pi R_0^3}, \quad (2-12)$$

é a taxa de deformação aparente na parede (ou Newtoniana), Q é a vazão em m^3/s e R_0 é o raio da saída do capilar.

A viscosidade é determinada na parede. Assim a eq.[2-13] apresenta a viscosidade cisalhante na parede:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{\pi R_0^4 \Delta p}{2LQ} \left[\frac{n'}{3n' + 1} \right], \quad (2-13)$$

onde τ_w é a tensão cisalhante na parede e $\dot{\gamma}_w$ é a taxa de cisalhamento na parede. O índice de consistência é dado pela eq.[2-14], sendo calculado a partir da vazão Q e da queda de pressão total na entrada do capilar ΔP :

$$\frac{1}{n'} = \frac{d(\ln Q)}{d(\ln \Delta p)}. \quad (2-14)$$

Assim, obtém-se a viscosidade cisalhante aparente, dada pela eq.[2-15]:

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_{aw}} = \frac{\pi R_0^4 \Delta p}{8LQ}, \quad (2-15)$$

onde τ_w é tensão cisalhante na parede, $\dot{\gamma}_{aw}$ é a taxa de cisalhamento aparente, R_0 é o raio na saída do capilar, L é o comprimento do capilar e Q é a vazão do escoamento.

2.1.3 Medidas para a Viscosidade Elongacional Aparente

Para estimar a viscosidade elongacional aparente foram utilizadas geometrias de entrada cônica e semi-hiperbólica. O cálculo da viscosidade elongacional, utilizando os capilares semi-hiperbólicos, é dada por [6, 7]:

$$\eta_E = -\frac{\Delta P}{\dot{\epsilon} \epsilon_h}, \quad (2-16)$$

onde ΔP é a queda de pressão ao longo do capilar e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação elongacional ($= \partial v_x / \partial x$) e ϵ_h é o *Hencky Strain*, definido pela eq.[2-17]:

$$\epsilon_h = \ln(R_i^2 / R_o^2), \quad (2-17)$$

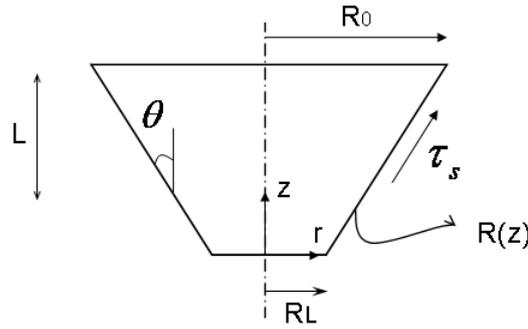
onde R_i é o diâmetro da entrada e R_o é o diâmetro da saída.

2.2 Equacionamento da Análise de Cogswell

A queda de pressão total é dividida em duas parcelas, uma devida à contribuição cisalhante e à outra a contribuição elongacional [4]. A eq.[2-18] apresenta a queda de pressão total no capilar:

$$\Delta P = \Delta P_s + \Delta P_e \quad (2-18)$$

A figura 2.5 apresenta um esquema da geometria convergente cônica e a função $R(z)$ para esta geometria é descrita de acordo com essa geometria. Nesta análise, considera-se a tensão cisalhante como $\tau_s = K \dot{\gamma}^n$, a viscosidade cisalhante é dada por $\eta_s = K \dot{\gamma}^{n-1}$ e taxa de cisalhamento aparente é igual a $\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi r^3}$.



$$R(z) = R_L + \tan \theta z \Rightarrow dR(z) = \tan \theta dz$$

Figura 2.5: Esquema geometria cônica convergente.

A contribuição cisalhante da pressão pode ser avaliada a partir da relação entre a pressão total medida e a tensão cisalhante do fluido, que é descrita pela eq.[2-19]:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{2\tau_s}{r} \quad (2-19)$$

onde r é a coordenada radial e z a coordenada axial da geometria. Desenvolvendo a eq.[2-19], tem-se:

$$\partial P = \frac{2\tau_s}{r} \partial z = 2 \frac{\tau_s}{r \tan \theta} dr \quad (2-20)$$

Integrando a eq.[2-20], obtem-se a contribuição cisalhante da queda de pressão no capilar cônico:

$$\Delta P_s = \int_{R_L}^{R_0} \frac{2}{r} K \left(\frac{4Q}{\pi r^3} \right)^n \frac{dr}{\tan \theta} \quad (2-21)$$

onde $\Delta P_s = P_0 - P_L$,

$$\Delta P_s = \frac{2K}{3n} \left(\frac{4Q}{\pi} \right)_{\tan \theta}^n \frac{1}{r^{3n}} \Big|_{R_L}^{R_0}, \quad (2-22)$$

onde R_L é o raio na saída do capilar e R_0 é o raio na entrada do capilar. Com isso, a eq.[2-23] descreve a contribuição cisalhante da queda de pressão para a geometria cônica:

$$\Delta P_s = \frac{2k}{3n} \left(\frac{4Q}{\pi R_L^3} \right)_{\tan \theta}^n \left[1 - \left(\frac{R_L}{R_0} \right)^{3n} \right]. \quad (2-23)$$

Para o cálculo da contribuição elongacional da queda de pressão, primeiramente é necessário avaliar a taxa de deformação elongacional. Assim, seguindo o desenvolvimento apresentado em [11], a taxa de

deformação elongacional é obtida a partir da eq.[2-24]:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{L} \int -\frac{Q}{\pi} \frac{d(1/R(z)^2)}{dz} dz = \frac{1}{L} \int_{R_L}^{R_0} -\frac{Q}{\pi} d\frac{1}{R(z)^2} \quad (2-24)$$

esta taxa de deformação elongacional é um valor médio ao longo da contração. Rearrmando a eq.[2-24], a taxa de deformação elongacional média ao longo da contração é descrita pela eq.[2-25]:

$$\bar{\epsilon} = \frac{Q}{\pi L} \left(\frac{1}{R_L^2} - \frac{1}{R_0^2} \right). \quad (2-25)$$

A tensão elongacional média é definida por $\tau_E = \eta_E \bar{\epsilon}$, de onde pode-se concluir $dP_E \simeq \tau_{zz} d\epsilon = \eta_E \bar{\epsilon} d\epsilon$. Assim, tem-se:

$$\int dP_E = \int \eta_E \bar{\epsilon} d\epsilon. \quad (2-26)$$

Integrando a eq.[2-26], tem-se:

$$\Delta P_E = \eta_E \bar{\epsilon} \int d\epsilon, \quad (2-27)$$

desenvolvendo, e sabendo que $\dot{\epsilon}$ pode ser escrito como:

$$\dot{\epsilon} = \frac{dv_z}{dz} = \frac{dv_z}{dr} \frac{dr}{dz}, \quad (2-28)$$

onde a velocidade normal na direção é igual a $v_z = \frac{Q}{\pi r^2}$ e derivando em relação a r tem-se $\frac{dv_z}{dr} = -\frac{2Q}{\pi r^3}$. Substituindo em $\dot{\epsilon}$, tem-se:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{-2Q}{\pi r^3} \frac{dr}{dz} \Rightarrow d\epsilon = \frac{2dr}{r}. \quad (2-29)$$

Com isso, a contribuição elongacional da queda de pressão no capilar cônico é dada pela eq.[2-30]

$$\Delta P_E = \eta_E \bar{\epsilon} \int_{R_L}^{R_0} d\epsilon = \eta_E \bar{\epsilon} \int_{R_L}^{R_0} 2 \frac{dr}{r} \quad (2-30)$$

Rearrmando, a contribuição elongacional da queda de pressão no capilar cônico pode ser avaliada pela eq.[2-31]:

$$\Delta P_E = \frac{\eta_E \tan \theta}{3} \left(\frac{4Q}{\pi R_L^3} \right) \left[1 - \left(\frac{R_L}{R_0} \right)^3 \right]. \quad (2-31)$$

Estes mesmos cálculos foram realizados para a geometria hiperbólica. A figura 2.6 apresenta um esquema da geometria indicando a função $R(z)$.

Sabendo que a tensão cisalhante, a taxa de cisalhamento aparente e a vazão são iguais para as duas geometrias, pode-se dizer que:

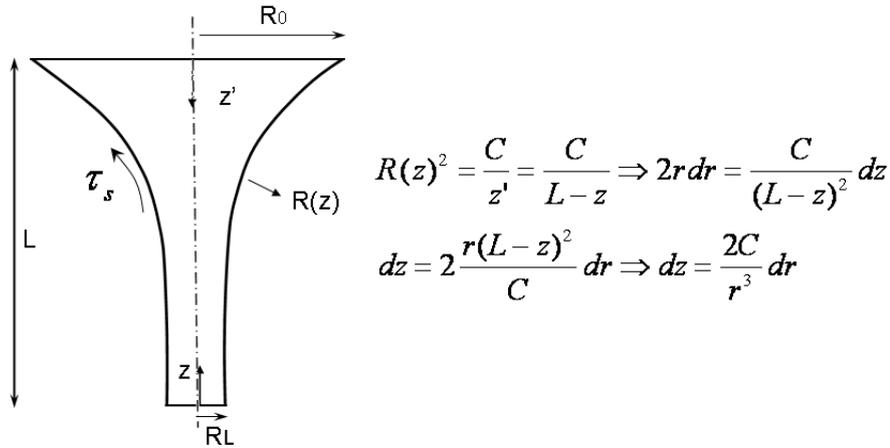


Figura 2.6: Esquema geometria semi-hiperbólica.

$$dp = \frac{2\tau_s}{r} \left(\frac{2C}{r^3} \right) dr. \quad (2-32)$$

Assim, integrando a eq.[2-32], tem-se:

$$\Delta P_s = \int_{R_L}^{R_0} \frac{2}{r} K \left(\frac{4Q}{\pi r^3} \right)^n \left(\frac{2C}{r^3} \right) dr \quad (2-33)$$

Rearrumando,

$$\Delta P_s = 4CK \left(\frac{4Q}{\pi} \right)^n \int_{R_L}^{R_0} \frac{1}{r^{4+3n}} dr \quad (2-34)$$

$$\Delta P_s = -\frac{4CK}{3(1+n)} \left(\frac{4Q}{\pi} \right)^n \left[\frac{1}{r^{3+3n}} \right]_{R_L}^{R_0} \quad (2-35)$$

A contribuição cisalhante na queda de pressão no capilar hiperbólico é apresentada pela eq.[2-36]

$$\Delta P_s = \frac{4CK}{3(1+n)} \left(\frac{4Q}{\pi} \right)^n \frac{1}{R_L^{3n+3}} \left[1 - \left(\frac{R_L}{R_0} \right) \right] \quad (2-36)$$

Para a avaliação da contribuição elongacional da queda de pressão, primeiramente será avaliada a equação da taxa de deformação elongacional, seguindo o desenvolvimento proposto em [11]. Assim a taxa de deformação

elongacional é descrita pela eq.[2-37]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \int -\frac{Q}{\pi} \frac{d(1/r^2(z))}{dz} dz = \frac{1}{L} \int_{R_L}^{R_0} \frac{-Q}{\pi} d\left(\frac{1}{r^2}\right) = -\frac{Q}{\pi L} \left(\frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{R_L^2}\right) \quad (2-37)$$

A eq.[2-38] define a taxa de deformação elongacional ao longo da contração:

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{\pi L} \left(\frac{1}{R_L^2} - \frac{1}{R_0^2}\right) \quad (2-38)$$

A viscosidade elongacional aparente é dada pela eq.[2-39]

$$\bar{\tau}_E = \eta_E \bar{\dot{\epsilon}}, \quad (2-39)$$

onde $dP_E \cong \langle \tau_{zz} \rangle d\epsilon = \eta_E \bar{\dot{\epsilon}} d\epsilon$, definida da mesma forma para a geometria cônica, assim como o $\dot{\epsilon}$. Desta forma, tem-se que:

$$\int dP_E = \int \eta_E \bar{\dot{\epsilon}} d\epsilon. \quad (2-40)$$

Integrando a eq.[2-41]

$$\Delta P_E = \eta_E \bar{\dot{\epsilon}} \int_{R_L}^{R_0} d\epsilon = \eta_E \bar{\dot{\epsilon}} \int_{R_L}^{R_0} 2 \frac{dr}{r} \quad (2-41)$$

Rearrumando,

$$\Delta P_E = \frac{2\eta_E Q}{\pi L} \left(\frac{1}{R_L^2} - \frac{1}{R_0^2}\right) \ln\left(\frac{R_0}{R_L}\right). \quad (2-42)$$

Com isso, a contribuição elongacional da queda de pressão no capilar hiperbólico é definido pela eq.[2-43]

$$\Delta P_E = 2\eta_E \frac{Q}{\pi L} \left(\frac{R_0^2 - R_L^2}{R_L^2 R_0^2}\right) \ln\left(\frac{R_0}{R_L}\right) \quad (2-43)$$

2.3

Equacionamento da Análise de Binding

A análise de Binding foi obtida utilizando os resultados para convergência livre e o procedimento [1]. Nesta análise a viscosidade cisalhante é descrita como uma viscosidade *Power Law*, ou seja, $\eta_S = k\dot{\gamma}^{n-1}$, onde k é o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e n é o índice de

potência do fluido. A taxa de cisalhamento é dada pela taxa de deformação aparente, dada por $\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_L^3}$, sendo Q a vazão do escoamento, R_L o raio do capilar.

A viscosidade elongacional é calculada como uma viscosidade *Power Law*, definida por

Do gráfico da queda de pressão na entrada do capilar em função da vazão é possível obter o valor do parâmetro t da equação da viscosidade elongacional. Este parâmetro é calculado a partir da inclinação da reta (Θ),

$$\Theta = \frac{t(n+1)}{1+t} \quad (2-44)$$

De acordo com o descrito em [17], a inclinação da reta (Θ) também pode ser obtida pela eq.[2-45]

$$\Theta = \frac{d \log(\Delta P_e / \dot{\gamma}_a)}{d \log \dot{\gamma}_a} - 1 \quad (2-45)$$

Conhecendo Θ , deve-se então calcular $\dot{\epsilon}$. A eq.[2-46]

$$\dot{\epsilon}_{max} = (n+1) \frac{k}{lt(3n+1)n^t Int}^{\frac{1}{1+t}} \left[\frac{(3n+1)Q}{n\pi R_L^3} \right]^{\frac{1+n}{1+t}} \quad (2-46)$$

Para [11], usa-se o valor de $\dot{\epsilon}_{max}$ no canto da contração e já para [17] usa-se $\dot{\epsilon}$ ao longo da linha de centro:

$$\dot{\epsilon} = \frac{(3n+1)(1+k)^2 k \gamma_a^{n+1}}{3k^2(1+n)^2 \Delta P_e} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \quad (2-47)$$

onde ΔP_e é a queda de pressão na entrada do capilar. A integral (Int) é definida pela eq.[2-48]

$$Int = \int_0^1 \left[abs 2 - \left(\frac{3n+1}{n} \right) \phi^{1+1/n} \right]^{t+1} \phi d\phi \quad (2-48)$$

Assim, é possível obter-se o valor de l , calculado por:

$$l = \frac{\Delta P_e}{\dot{\gamma}}^{\frac{t(n+1)}{1+t}} \frac{3t^2(1+n)^2}{2k(1+t)^2} \frac{1}{1 - \alpha^{\frac{3t(n+1)}{1+t}}}^{1+t} \frac{k}{t(3n+1)n^t Int} \quad (2-49)$$

Com isso obtém-se a viscosidade elongacional de Binding por:

$$\eta_E = l \dot{\epsilon}^{t-1} \quad (2-50)$$