

### 3

## ANÁLISE EXPERIMENTAL

Os resultados para a viscosidade foram obtidos utilizando o reômetro capilar ACER 2000. As amostras de polipropileno pura e reforçadas com 10 e 30% (de seu peso) de fibras de vidro curtas foram fornecidas pela Basell Polyolefins em forma de *pellets*. O compósito com 10% de fibra de vidro corresponde ao regime semi-concentrado de fibras e o com 30% corresponde ao regime concentrado. Todos os testes foram realizados a 200°C, temperatura em que o polímero apresenta comportamento líquido. Foi adicionado às amostras um estabilizador térmico, o Irganox 225, com o objetivo de evitar a degradação térmica das amostras. A concentração utilizada foi igual a 1% do peso da amostra. No entanto não foi possível obter uma mistura homogênea ao adicionar o estabilizador (em forma de pó) com o compósito. Isto porque para obter uma mistura homogênea era necessário aquecer previamente a amostra e misturá-la ao estabilizador utilizando um misturador apropriado para esses casos em que amostra deveria ser aquecida. No entanto o laboratório não dispunha deste equipamento, por isso optou-se por utilizar uma mistura heterogênea que consiste na adição do estabilizador à amostra em forma de *pellets* sem aquecê-la.

Realizaram-se testes com e sem a adição do estabilizador Irganox 225 para investigar a sua influência nos resultados de viscosidade cisalhante. A quantidade utilizada foi de 1% do peso da amostra. A figura 3.1 apresenta os resultados destes testes. Pode-se observar que a adição do estabilizador não altera os valores da viscosidade, o que está de acordo com os resultados mostrados em [11]. Além disso, testes com diferentes misturas de Irganox 225 mostraram que a presença do mesmo não altera os resultados.

Os resultados para a viscosidade cisalhante foram obtidos utilizando capilares cônicos convergentes axissimétricos, com ângulo de entrada igual a 60° e com diferentes razões de aspectos ( $L/D$ , onde  $L$  é o comprimento do capilar e  $D$  o diâmetro). Os resultados da viscosidade elongacional aparente foram obtidos utilizando tanto os capilares cônicos quanto os capilares semi-hiperbólicos, sendo os últimos para dois diferentes *Hencky*

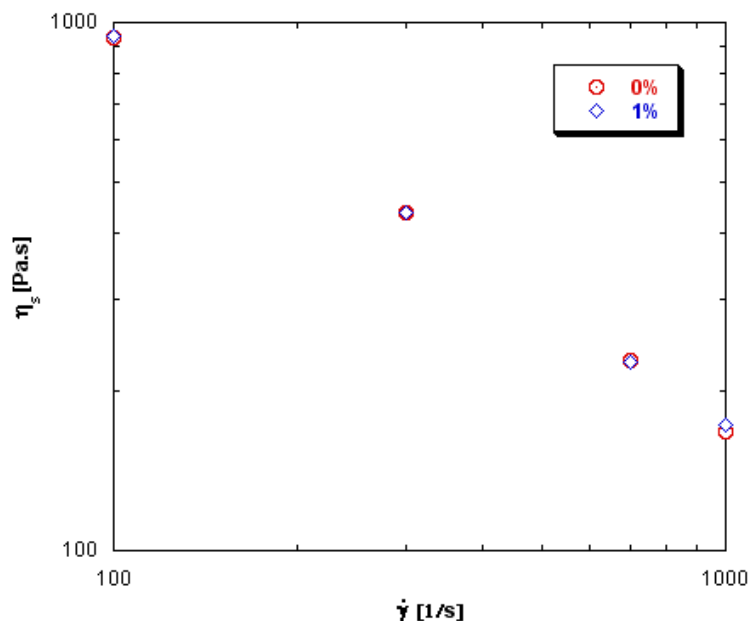


Figura 3.1: Comparação dos resultados de viscosidade com e sem a adição do estabilizador Irganox 225.

*strains* iguais a 4 e 7. A eq.[2-17] define o *Hencky strains* como descrita anteriormente.

### 3.1

#### Resultados Experimentais

##### 3.1.1

##### Resultados para Viscosidade Cisalhante

Com o objetivo de avaliar a repetibilidade dos resultados, foram realizadas três medidas para cada polímero mantendo os mesmos parâmetros. A figura 3.2 apresenta este resultado para o polipropileno puro. Observa-se que não há variação nos valores de viscosidade cisalhante obtidos em função da taxa de cisalhamento, concluindo-se a repetibilidade do teste. Resultados semelhantes foram obtidos para os polímeros reforçados com 10% e 30% de fibra de vidro curtas.

As diferenças percentuais entre a viscosidade cisalhante para estes testes são 4,1% para o propileno puro, 9,6% para o polipropileno reforçado com 10% de fibras de vidro e 3,2% para o polipropileno reforçado com 30% de fibras de vidro. Assumiu-se como dados teóricos o resultado obtido o

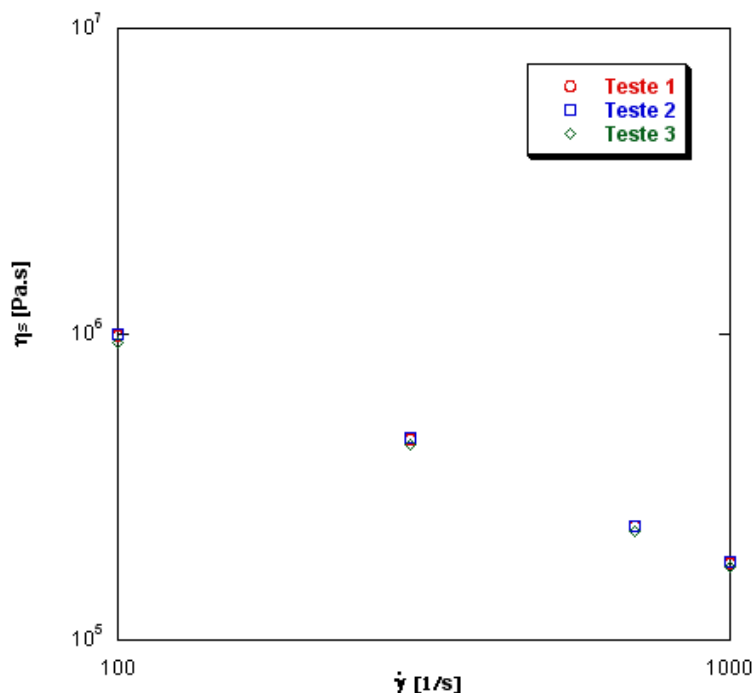


Figura 3.2: Repetibilidade dos testes.

terceiro teste e com isso calculou-se uma média dos erros relativos a cada taxa de cisalhamento.

A figura 3.3 apresenta os resultados da viscosidade cisalhante em função da taxa de cisalhamento para diferentes pressões de compactação da amostra antes do início do teste. Nota-se que a pressão de compactação não influencia nos valores de viscosidade medidos.

A figura 3.4 apresenta a viscosidade cisalhante em função da taxa de cisalhamento para o polipropileno puro e para o polipropileno reforçado com 10 e 30% de fibras de vidro curtas. Os resultados mostram um comportamento pseudoplástico da viscosidade. De acordo com a concentração das fibras de vidro, há um pequeno aumento da viscosidade cisalhante com a adição das fibras. Nessa faixa de taxa de cisalhamento, provavelmente ocorre a orientação das fibras na direção do escoamento e assim não é observada grande alteração nos valores da viscosidade cisalhante. A figura 3.5 apresenta uma comparação entre os valores obtidos para a viscosidade cisalhante do polipropileno puro e reforçado com 30% de fibras de vidro curtas em função da taxa de cisalhamento e os valores obtidos por [11]. Os resultados obtidos para viscosidade cisalhante estão de acordo com os resultados obtidos por [11]. Por conveniência os valores da viscosidade cisalhante do polipropileno puro foram multiplicados por 0,1.

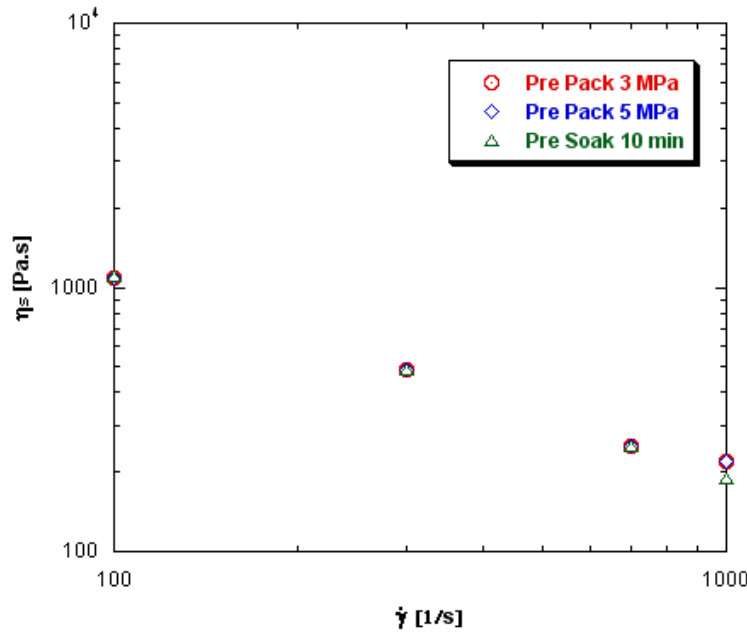


Figura 3.3: Comparação dos valores de viscosidade para diferentes taxas de compactação.

Durante os testes observou-se que para pequenas taxas de deformações (inferiores a  $10 \text{ s}^{-1}$ ) era muito difícil obter o regime permanente necessário para a aquisição dos dados. Além disso, notou-se que para os pontos referentes as taxas de deformação cisalhante de  $100 \text{ s}^{-1}$  até  $500 \text{ s}^{-1}$  a amostra de material extrudada não apresentava defeitos, mas a partir de  $700 \text{ s}^{-1}$  pode-se observar em alguns casos a ocorrência da fratura da amostra (*melt fracture*) além de uma dificuldade maior para obter-se o regime permanente. Em alguns testes observou-se também uma grande quantidade de bolhas na amostra, o que também dificultava a obtenção do regime permanente.

### Correção de Bagley

Testes para diferentes razões de aspecto foram realizados com o objetivo de avaliar a influência da queda de pressão na entrada do capilar nos resultados da viscosidade cisalhante. A queda de pressão na entrada do capilar deve ser calculada para que a viscosidade elongacional aparente possa ser avaliada pelas análises de Cogswell [4] e Binding [1], e também para corrigir o valor da queda de pressão no capilar pois a queda de pressão medida pelo reômetro capilar é a queda de pressão total no escoamento. Para este cálculo, utiliza-se a metodologia proposta por Bagley. Tem-se na

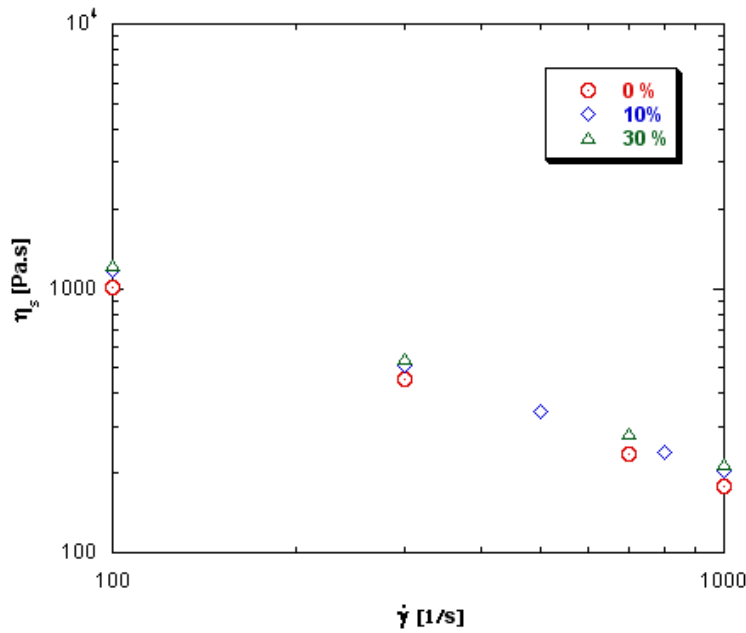


Figura 3.4: Viscosidade cisalhante versus taxa de cisalhamento para o polipropileno puro, para o reforçado com 10% e 30% de fibra de vidro.

figura 3.6 os valores medidos para a viscosidade cisalhante em função da taxa de deformação cisalhante para as razões de aspecto ( $L/D$ ) de 15, 20, 30 e 40. Observa-se uma pequena diferença entre  $L/D$  iguais a 15, 20 e 30. Para  $L/D$  igual a 40 a diferença é maior.

Na correção de Bagley tem-se que a tensão cisalhante na parede do capilar é corrigida pela eq.[3-1]:

$$\tau_R = \frac{\Delta P \times R}{2(L + 2e_0R)} \quad (3-1)$$

onde  $\Delta P$  é a queda de pressão total no capilar,  $R$  é o raio na saída do capilar,  $L$  é o comprimento do capilar e  $e_0$  é o fator de correção calculado a partir do gráfico da queda de pressão em função da razão de aspecto do capilar, ou seja, é o valor de  $L/D$  quando a queda de pressão é igual a zero. A viscosidade corrigida é então obtida pela eq.[3-2]:

$$\eta_c = \frac{\eta \times 2L}{(L + 2e_0R)} \quad (3-2)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade cisalhante medida.

Assim, as figuras 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam as curvas da queda de pressão no capilar ( $\Delta P$ ) em função da razão de aspecto  $L/D$  para o polipropileno puro e para o polipropileno reforçado com 10 e 30% de fibras de

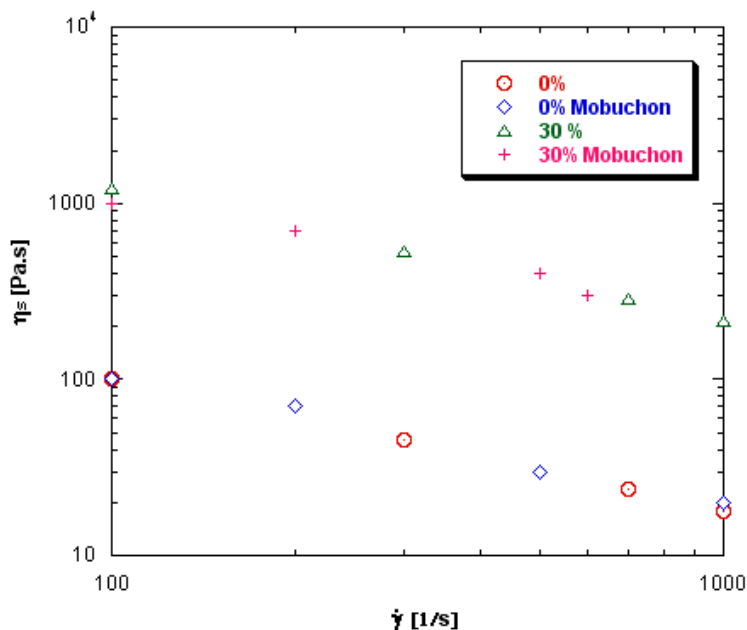


Figura 3.5: Comparação entre o polipropileno puro e o reforçado com 30% de fibra de vidro com [11]. Os resultados para o polipropileno puro foram multiplicados por 0,1 por conveniência.

vidro. A partir deste gráfico, fez-se um ajuste de curvas dos resultados, e com a equação obtida calcula-se o valor de  $e_0$  que é o valor de  $L/D$  correspondente à queda de pressão total igual a zero. Além disso, a partir dessa equação, foram obtidos os valores da queda de pressão na entrada do capilar, que corresponde ao valor de  $L/D$  igual a zero, e que será utilizado nos cálculos da viscosidade elongacional aparente. Ressaltando que para o polipropileno puro e com 10 e 30% de fibra de vidro não foram utilizados os dados para o capilar de  $L/D$  igual a 40, pois os dados obtidos não estavam confiáveis.

A tabela 3.1 apresenta os valores do fator de correção  $e_0$  obtidos.

Tabela 3.1: Fator de correção  $e_0$ .

| $\dot{\gamma}$ | PP0  | PP10 | PP30 |
|----------------|------|------|------|
| 100            | 8,5  | 13,0 | 13,8 |
| 300            | 14,9 | 27,0 | 14,9 |
| 700            | 13,0 | 17,0 | 11,6 |
| 1000           | 10,0 | 18,9 | 11,5 |

As figuras 3.10, 3.11 e 3.12 apresentam os valores da viscosidade cisalhante em função da taxa de cisalhamento após a aplicação do fator de correção de Bagley. Nota-se que há uma queda do valor da viscosidade cisalhante.

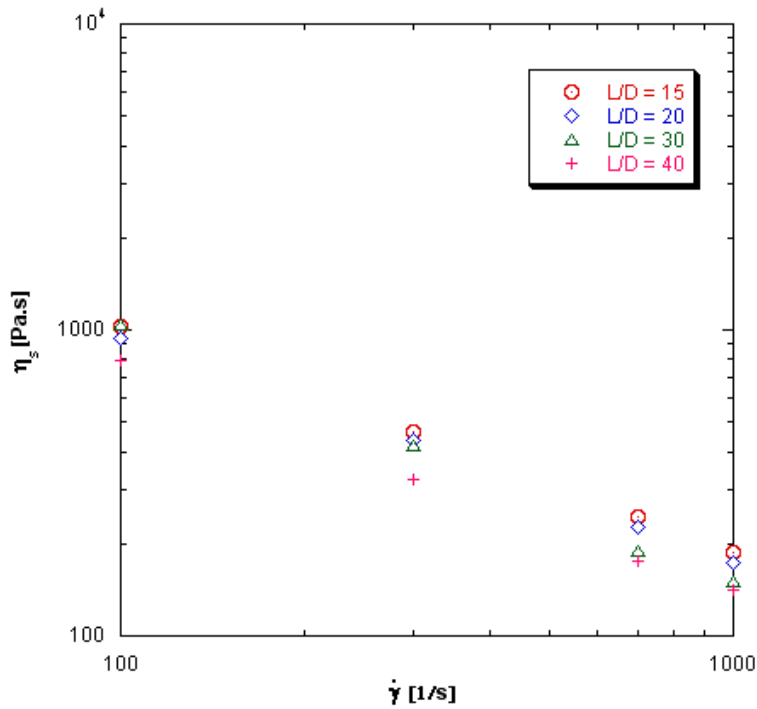


Figura 3.6: Viscosidade cisalhante em função da taxa de cisalhamento para diferentes razões de aspecto ( $L/D$ ).

### 3.1.2

#### Resultados para Viscosidade Elongacional Aparente

Uma das grandes dificuldades na determinação da viscosidade elongacional aparente é a obtenção de dados em regime permanente. Nas geometrias em contração, em geral observa-se que os dados obtidos não atingiram o regime permanente. Para avaliar esta condição pode-se plotar os valores de viscosidade em função do tempo de residência do escoamento, dado por  $t_r = \epsilon/\dot{\epsilon}$ . Assim, para se obter o tempo de residência tem-se:

$$t_r = \int_0^L \frac{1}{\bar{v}_z} dz \quad (3-3)$$

onde  $L$  é o comprimento do capilar e  $v_z$  é a velocidade normal do escoamento na direção  $z$ . Desenvolvendo a eq.[3-3]:

$$t_r = \int_0^L \frac{\pi R(z)^2}{Q} dz \quad (3-4)$$

onde  $R(z)$  é mostrado na figura 3.13 é definido por  $R(z) = \alpha - \beta z$  para a geometria cônica.

Assim para o canal convergente cônico o tempo de residência do

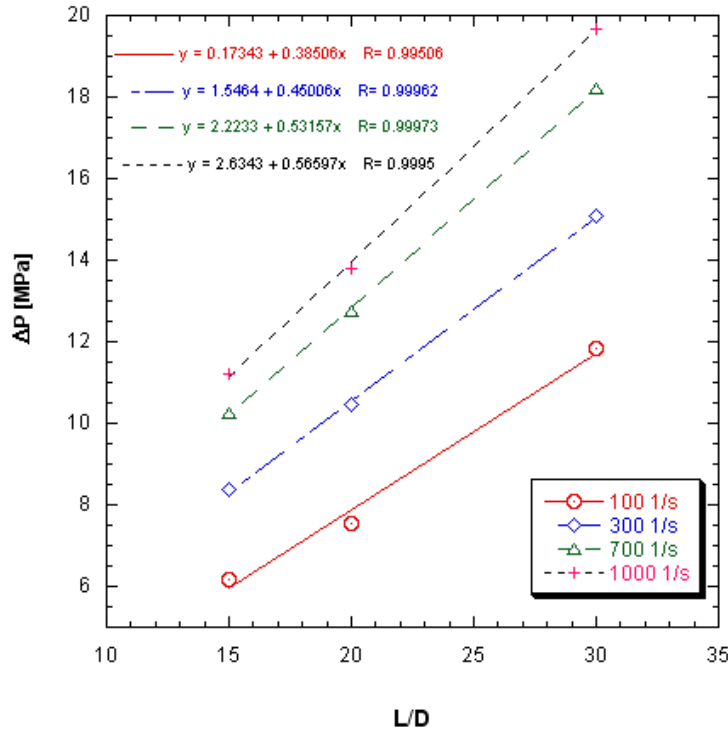


Figura 3.7: Curva da queda de pressão total em função de L/D para o polipropileno puro.

material é descrito pela eq.[3-5]

$$t_R = \frac{\pi}{Q} \int_0^L (\alpha - \beta z)^2 dz = \frac{\pi}{Q} \left( \frac{-1}{\beta} \right) \frac{(\alpha - \beta z)^3}{3} \Big|_0^L, \quad (3-5)$$

simplificando, o tempo de residência para um canal convergente cônico é dado pela eq.[3-6]

$$t_R = \frac{-\pi}{3Q\beta} [(\alpha - \beta L)^3 - \alpha^3]. \quad (3-6)$$

Para o canal hiperbólico, a figura 3.14 apresenta a geometria que descreve a função  $R(z)$ . Assim o tempo de residência para o capilar de geometria hiperbólica é dado pela eq.[3-7]:

$$t_R = \frac{\pi}{Q} \int_{z_0}^{z_e} \frac{C}{Z} dz = \frac{\pi C}{Q} \ln \frac{z_e}{z_0} = \frac{\pi}{Q} C \epsilon_h, \quad (3-7)$$

onde  $z_0$  é a coordenada  $z$  na entrada do capilar e  $z_e$  é a coordenada  $z$  na saída do capilar e  $C$  é apresentado pela figura 3.14.

A taxa de deformação elongacional da direção  $z$  é descrita pela eq.[3-8]

$$\bar{\epsilon}_z = \frac{Q}{\pi} \frac{d}{dz} \left( \frac{1}{R(z)^2} \right) = \frac{Q}{\pi} \frac{d}{dz} \left( \frac{z}{C} \right) = \frac{Q}{C\pi} \quad (3-8)$$

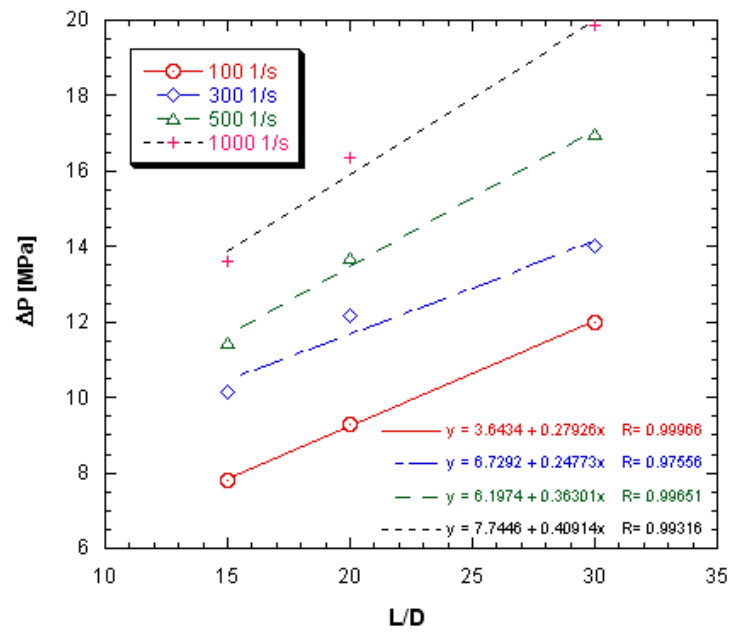


Figura 3.8: Curva da queda de pressão total em função de  $L/D$  para o polipropileno reforçado com 10% de fibra de vidro.

Assim, o tempo de residência é descrito por:

$$t_r = \frac{\epsilon_h}{\dot{\epsilon}} \quad (3-9)$$

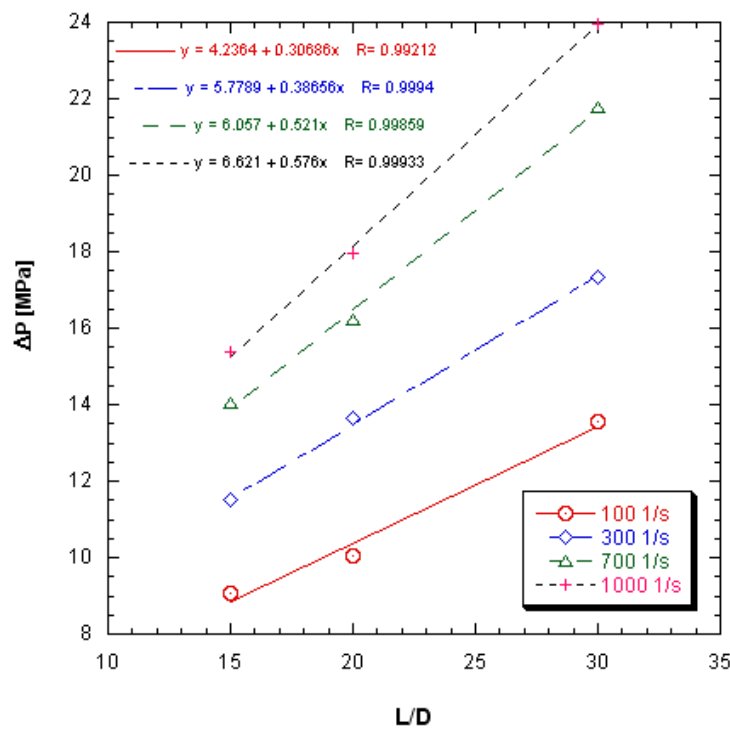
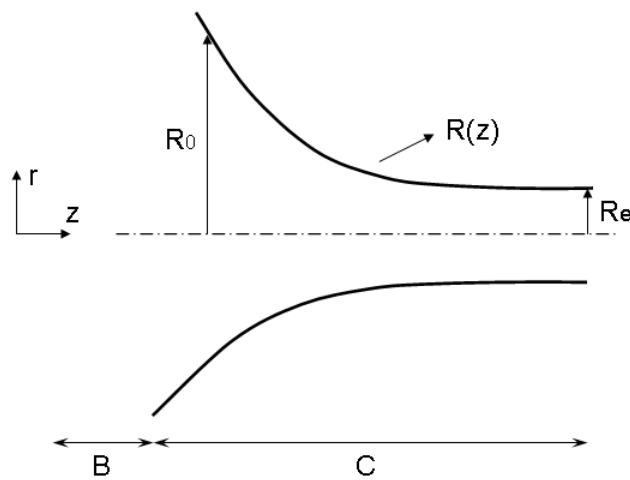


Figura 3.9: Curva da queda de pressão total em função de L/D para o polipropileno reforçado com 30% de fibra de vidro.



$$C = L \frac{R_0^2 R_e^2}{R_0^2 - R_e^2}, \quad z_0 = B$$

$$B = L \frac{R_e^2}{R_0^2 - R_e^2}$$

$$R(z)^2 = \frac{C}{z} \quad \epsilon_h = \ln \frac{R_0^2}{R_e^2} = \ln \frac{z_e}{z_0}$$

Figura 3.14: Função  $R(z)$  descrita pela geometria do capilar hiperbólico.

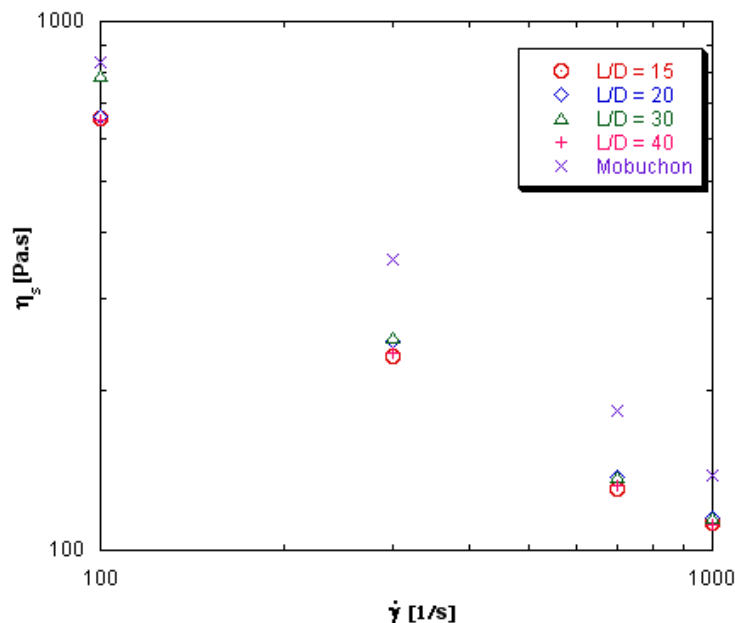


Figura 3.10: Gráfico da viscosidade cisalhante após a correção de Bagley para o PP0.

A figura 3.15 mostra a viscosidade do polipropileno puro em função do tempo de residência, para as três geometrias analisadas (semi-hiperbólica, *Hencky strain* 4 e 7 e cônica,  $D = 1$  mm). Observa-se que a viscosidade cresce com o tempo de residência e para a geometria cônica têm-se valores menores do que os encontrados para as geometrias hiperbólicas. O regime permanente deve ser obtido se o maior tempo de relaxação do polímero for muito menor do que o tempo de residência no capilar (que é igual a  $t_r = \epsilon/\dot{\epsilon}$ , [7]). Para este polímero, utilizando o modelo de Oldroyd-B, o tempo de relaxação é de 0.125 s. O tempo de relaxação foi obtido a partir dos gráficos de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência (rad/s) apresentado em [11]. O ponto de encontro entre as duas curvas é o ponto que define este valor. Nota-se, na figura 3.15, que o tempo de residência varia de 0,8 a  $4 \cdot 10^3$  s para  $\epsilon_h = 4$  e de 0.7 a 70 s para  $\epsilon_h = 7$  e para a geometria cônica a variação é de 10 a 100 s.

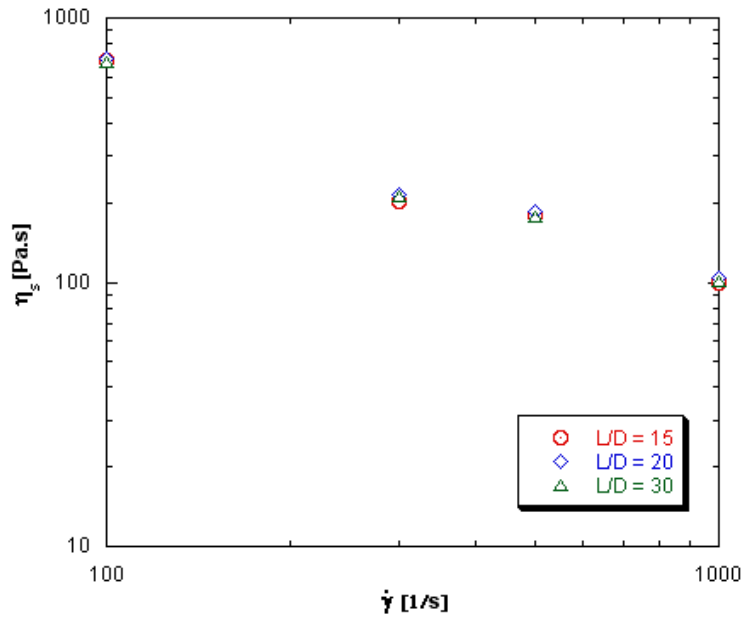


Figura 3.11: Gráfico da viscosidade cisalhante após a correção de Bagley para o PP10.

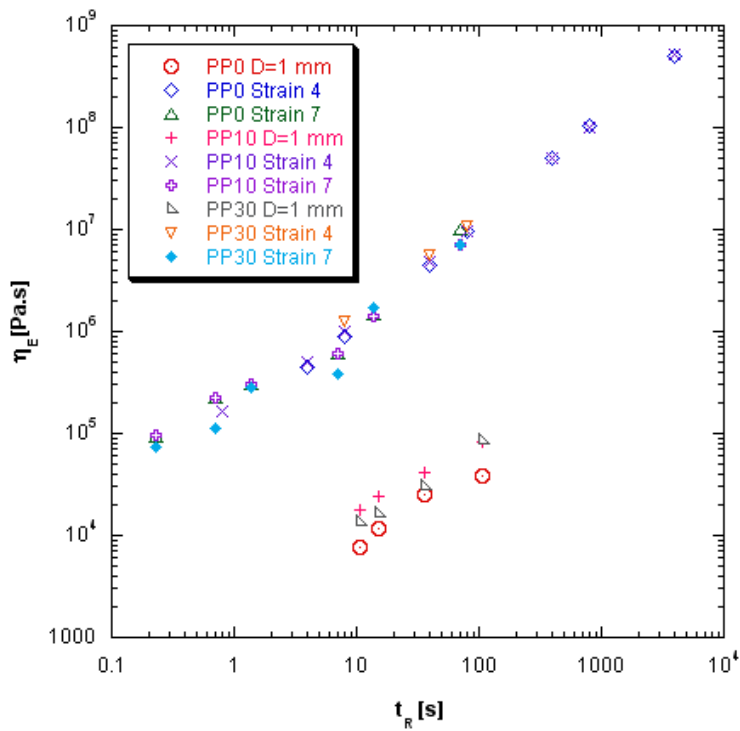


Figura 3.15: Tempo de residência para o polipropileno puro e diferentes geometrias.

A viscosidade elongacional aparente obtida utilizando capilares semi-hiperbólicos são apresentados nas figuras 3.16 e 3.17, para Hencky

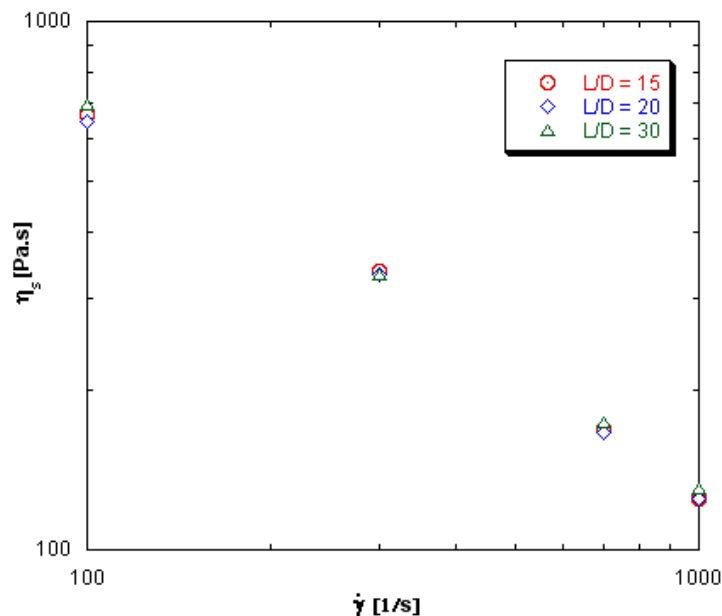
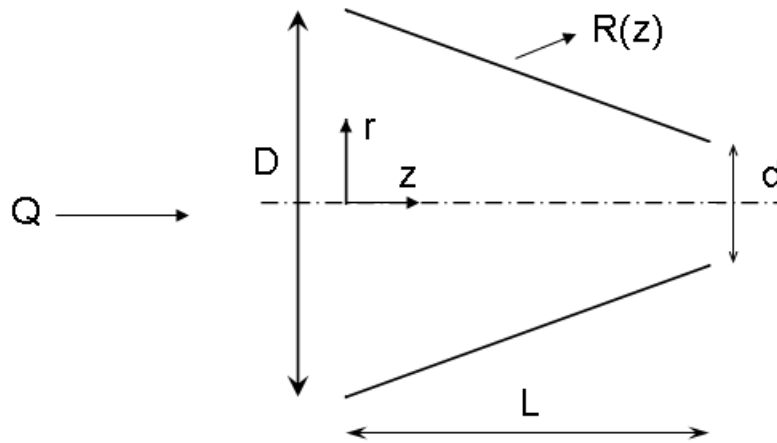


Figura 3.12: Gráfico da viscosidade cisalhante após a correção de Bagley para o PP30.

strains de 4 e 7, respectivamente. Nota-se que a viscosidade elongacional diminui com o aumento da taxa de deformação elongacional na faixa analisada. Além disso, a adição das fibras de vidro praticamente não tem influência nos valores de viscosidade elongacional nesta faixa de taxa de deformação elongacional, provavelmente devido também a orientação das fibras. Os valores de viscosidade obtidos são diferentes para as duas geometrias semi-hiperbólicas, porque o regime permanente não é atingido nesses casos. A viscosidade elongacional aparente em função da taxa de deformação elongacional para o polipropileno puro é apresentada na figura 3.18. As curvas apresentam o comportamento da viscosidade elongacional aparente calculada usando diferentes análises. Neste caso são comparados os valores da análise de Cogswell utilizando a geometria cônica, semi-hiperbólica e utilizando a fórmula geral descrita em [4], juntamente com as análises de Binding para a geometria cônica e semi-hiperbólica, e os resultados medidos pelo reômetro com as geometrias semi-hiperbólicas (*strain* 4 e *strain* 7). Essas análises foram apresentadas no capítulo 2 do presente trabalho. Observou-se que para a análise de Cogswell considerando a geometria semi-hiperbólica *strain* 4, e a queda de pressão na entrada do capilar o resultado obtido é o mesmo medido pelo reômetro. No entanto esse resultado não é observado para a geometria com *strain* 7. Isso provavelmente ocorre porque esta geometria é muito próxima a uma contração abrupta. Há uma concordância satisfatória para os resultados



$$\frac{R(z) - d}{L - z} = \tan 60^\circ$$

$$R(z) = \tan 60^\circ (L - z) + d = \underbrace{(L \tan 60^\circ + d)}_{\alpha} - \tan 60^\circ z$$

$$R(z) = \alpha - \beta z$$

Figura 3.13: Função  $R(z)$  descrita pela geometria do capilar cônico

obtidos com as duas geometrias semi-hiperbólicas e as análises de Cogswell considerando as geometrias cônica e semi-hiperbólica, como apresentado na figura 3.19. As figuras 3.20 e 3.21 apresentam esta mesma comparação para o polipropileno com 10 e 30% de fibras de vidro curtas.

A figura 3.22 apresenta a comparação da viscosidade elongacional aparente obtida para o polipropileno puro e reforçado com 10 e 30% de fibras de vidro para a geometria cônica, utilizando as análises de Cogswell e Binding. Observa-se que os resultados obtidos pela análise de Binding são superiores aos obtidos com a geometria cônica, pois no cálculo de Cogswell é descontada a parcela cisalhante.

As tabelas 3.2 e 3.3 apresentam os valores das quedas de pressão calculadas a partir das análises de Cogswell e Binding respectivamente, para o polipropileno puro. Esses cálculos foram realizados com as equações desenvolvidas no capítulo 2 e utilizados no cálculo da viscosidade elongacional. Os valores obtidos para o polipropileno reforçado com 10% e 30% de fibra de vidro apresentam resultados muito semelhantes como foi apresentado ao longo deste capítulo.

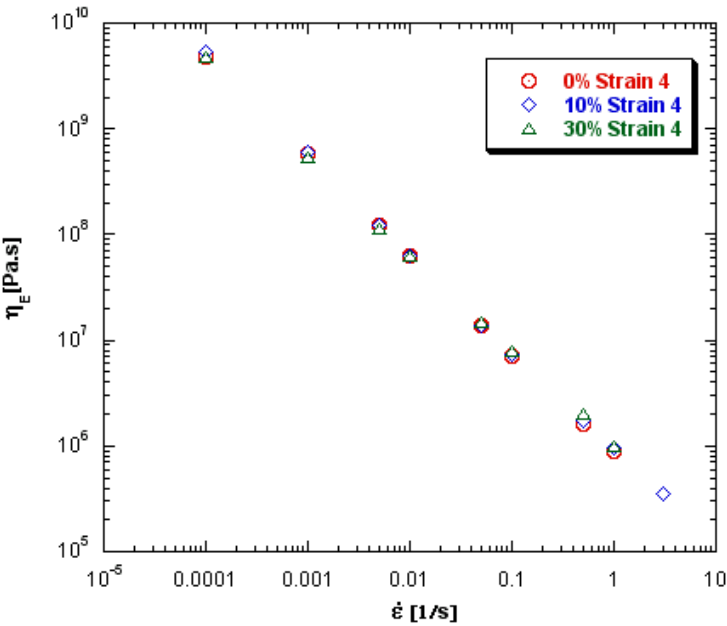


Figura 3.16: Viscosidade elongacional aparente obtida com o capilar semi-hiperbólico, *Hencky strain* 4.

Tabela 3.2: Valores das quedas de pressão calculadas pelas análises de Cogswell.

| PP0 - Análise de Cogswell | $\epsilon_m$ [1/s] | $\Delta P_s$ [MPa] | $\Delta P_e$ [MPa] |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Cônico $D = 1$ mm         | 2,27               | 0,131              | 2,20               |
|                           | 6,82               | 0,174              | 4,30               |
|                           | 15,9               | 0,227              | 4,83               |
|                           | 22,7               | 0,238              | 4,40               |
| Strain 4                  | 0,001              | 0,3                | 2,03               |
|                           | 0,005              | 0,455              | 2,06               |
|                           | 0,01               | 0,545              | 1,98               |
|                           | 0,05               | 0,829              | 1,91               |
|                           | 0,1                | 0,992              | 1,82               |
|                           | 0,5                | 1,51               | 1,81               |
|                           | 1,0                | 1,81               | 1,79               |

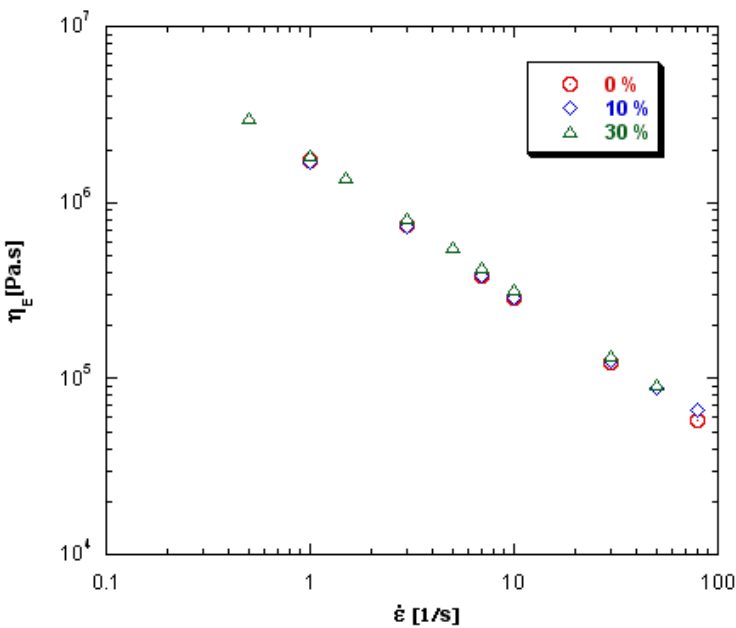


Figura 3.17: Viscosidade elongacional aparente obtida com o capilar semi-hiperbólico, *Hencky strain* 7.

Tabela 3.3: Valores das quedas de pressão calculadas pelas análises de Binding.

| PP0 - Análise de Binding | $\epsilon_m$ [1/s] | $\Delta P_s$ [MPa] | $\Delta P_e$ [MPa] |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Cônico $D = 1$ mm        | 1,80               | 0,131              | 2,20               |
|                          | 3,74               | 0,174              | 4,30               |
|                          | 9,66               | 0,217              | 4,83               |
|                          | 16,5               | 0,238              | 4,40               |
| Strain 4                 | 0,001              | 1,13               | 1,19               |
|                          | 0,005              | 1,72               | 7,88               |
|                          | 0,01               | 2,06               | 4,68               |
|                          | 0,05               | 3,13               | -3,93              |
|                          | 0,1                | 3,75               | -9,31              |
|                          | 0,5                | 5,70               | -2,38              |
|                          | 1,0                | 6,83               | -3,23              |

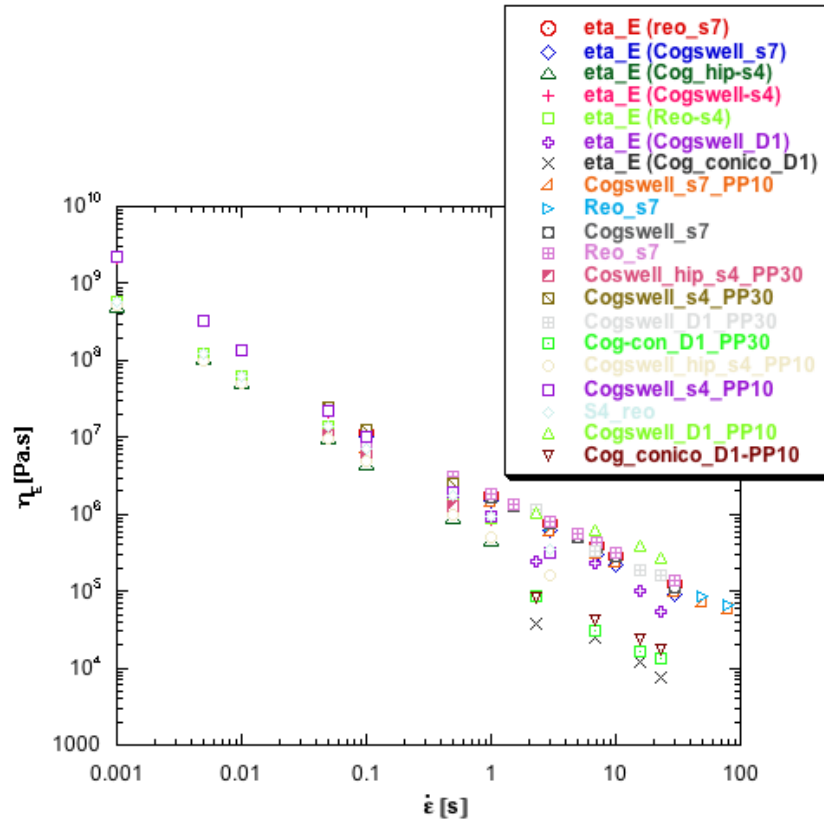


Figura 3.18: Viscosidade elongacional aparente para todas as análises.

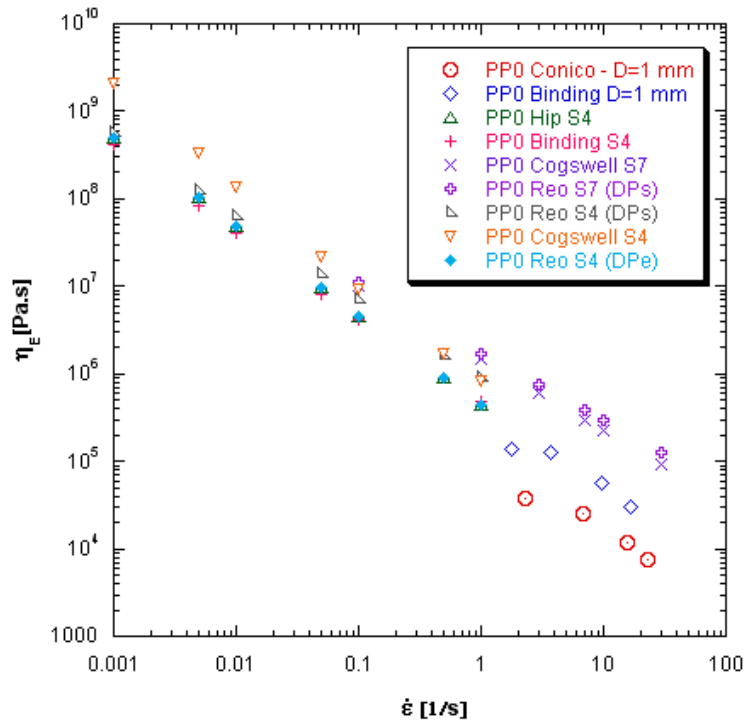


Figura 3.19: Viscosidade elongacional aparente para o polipropileno puro.

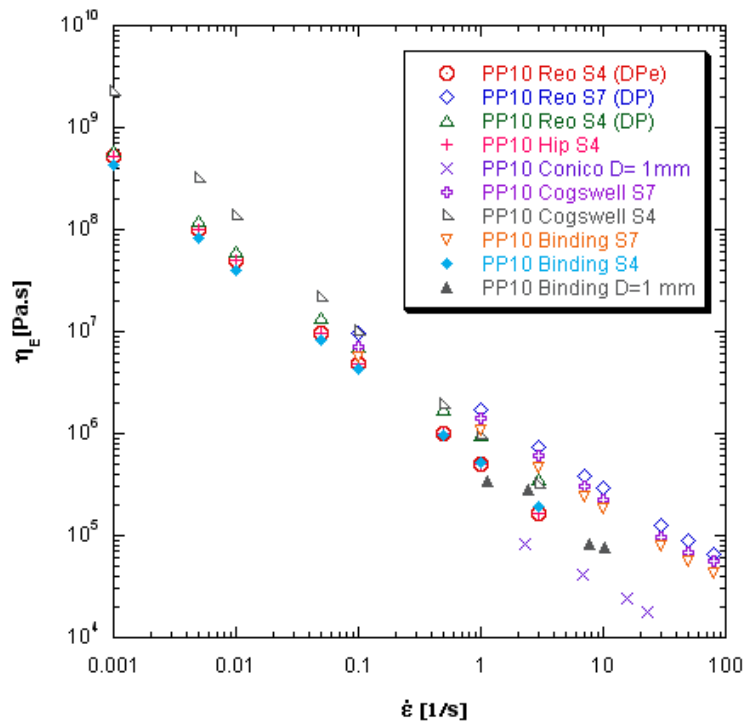


Figura 3.20: Viscosidade elongacional aparente para o polipropileno com 10% de fibra de vidro.

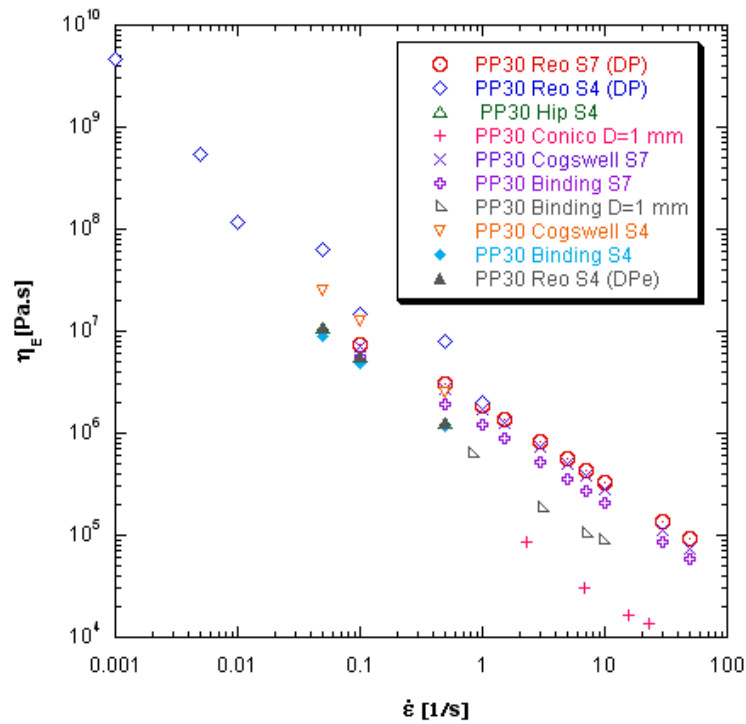


Figura 3.21: Viscosidade elongacional aparente para o polipropileno com 30% de fibra de vidro.

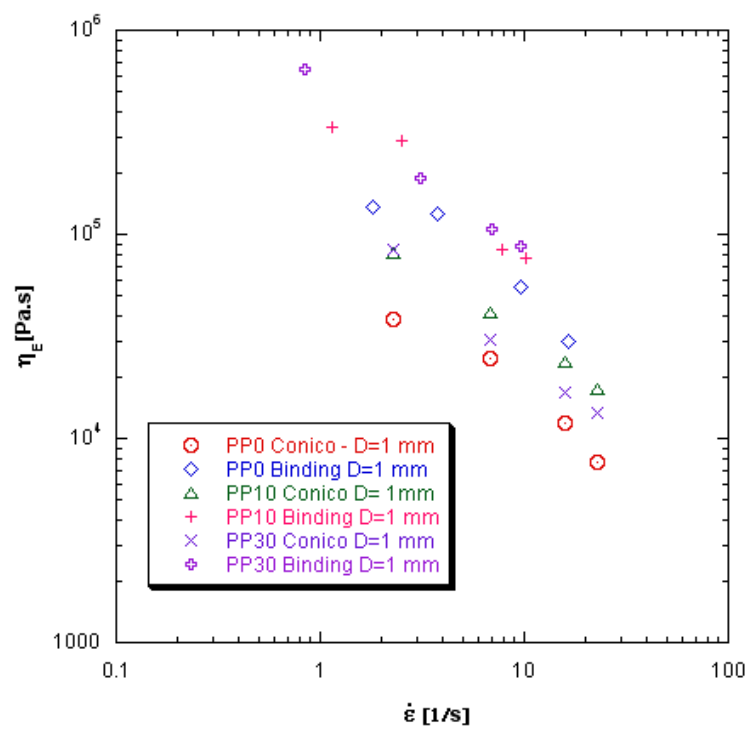


Figura 3.22: Comparação entre as análises de Cogswell e Binding.