

Módulo de Reometria Capilar e Auto-Reforçamento de Baixo Custo

Augusto T. Morita, Mário S. Toma, Marco-Aurelio De Paoli
Instituto de Química, UNICAMP

Resumo: São reportados os testes realizados com dois módulos capazes de realizar análises de reometria capilar e também induzir a orientação molecular (também chamado como auto-reforçamento) de polímeros, os quais foram projetados e montados neste laboratório. Os módulos são acoplados a uma Máquina Universal de Ensaio, a qual é responsável pela realização dos ensaios, sendo o baixo custo o principal atrativo dos módulos. Os resultados obtidos com o módulo de reometria capilar foram comparados com os obtidos num reômetro comercial e apresentaram boa concordância. O auto-reforçamento foi capaz de induzir a orientação molecular e levar a um aumento de aproximadamente 50% nas propriedades de flexão, se comparadas às amostras não reforçadas.

Palavras-chave: Auto-reforçamento, reometria capilar, reologia.

Low Cost Capillary Rheometer and Self-Reinforcement Module

Abstract: The results obtained with a capillary rheometer and die-drawing module, designed and assembled in our laboratory, are presented. The modules were connected to a universal stress-strain equipment, which is responsible for the movements and the data acquisition. The results obtained with the capillary module, assembled in this work, were comparable to those obtained with a commercial equipment. The low cost is one of the main advantages of the reported equipment. The die-drawing method was also capable of inducing a molecular orientation and enhancing the flexural properties of a polymer material in comparison to the non-reinforced sample.

Keywords: Die-drawing, self-reinforcement, capillary rheometer, rheology.

Introdução

Na última década o interesse no estudo de materiais auto-reforçados tem crescido, principalmente pelo seu uso em diversas aplicações tais como implantes para fixação de fraturas ósseas^[1,2] ou peças automotivas^[3]. O termo auto-reforçado utilizado neste texto refere-se a uma amostra que possua fibras orientadas em uma direção embebidas numa matriz, onde a matriz e a fibra são constituídas do mesmo polímero. Um dos métodos mais utilizados para se produzir amostras auto-reforçadas é o *die-drawing*^[4], onde a amostra é puxada através de uma matriz aquecida (em temperaturas abaixo do ponto de fusão (T_m) e acima da temperatura de transição vítrea (T_g)) com dimensões menores que o original, como mostrado esquematicamente na Figura 1. O auto-reforçamento leva, na maioria dos casos, a uma melhora das propriedades mecânicas se comparado ao material original^[1,4].

A reometria capilar é uma técnica consagrada para a análise reológica de materiais poliméricos sob altas taxas de cisalhamento^[5], sendo muito utilizada para pesquisa e desenvolvimento de polímeros que sofram altas taxas de cisalhamento nas etapas de processamento.

Neste trabalho é reportado o desenvolvimento de um

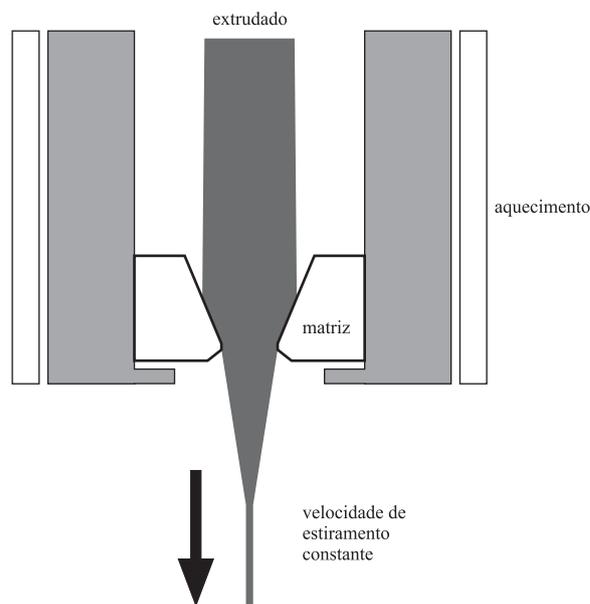


Figura 1. Desenho esquemático mostrando o funcionamento da técnica de auto-reforçamento

módulo de auto-reforçamento, o qual pode ser facilmente convertido num módulo de reômetro capilar. Os módulos têm um baixo custo (aproximadamente R\$ 1.500,00), de-

Autor para correspondência: Marco-Aurelio De Paoli, Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP:13084-971, Campinas, SP, Brasil. E-mail: mdepaoli@iqm.unicamp.br.

vendo ser acoplados a uma Máquina Universal de Ensaios, a qual é responsável por toda a movimentação e monitoramento da força durante o ensaio. Como a Máquina Universal de Ensaios é um equipamento frequentemente encontrado em laboratórios de materiais, estes módulos deverão encontrar grande aplicabilidade.

Experimental

Os dois módulos (reometria capilar e auto-reforçamento) foram projetados e desenvolvidos nas oficinas do Instituto de Química de UNICAMP, sendo apresentada a seguir uma breve descrição dos mesmos. Ambos devem ser acoplados numa Máquina Universal de Ensaios (para este trabalho utilizou-se a EMIC DL 2000), a qual é responsável pela realização dos ensaios.

Foi utilizado na construção um tubo de aço inoxidável sem costura. Na extremidade do tubo foi instalada a matriz de aço inoxidável. Foram preparadas diversas matrizes, tanto para as análises de reometria capilar quanto para os ensaios de auto-reforçamento. O sistema é aquecido por duas resistências elétricas, sendo uma resistência tubular micro-escapsulada (RESIST, 220 V, 300 W) para aquecer o tubo de aço e uma resistência em forma de coleira para aquecer a matriz (RESIST, 220 V, 60 W). Cada resistência é controlada por um controlador de temperatura micro-processado (Therma TH 2031-201-000), fazendo com que o desvio da temperatura seja pequeno ($< 0,3$ °C). O sistema é sustentado por placas de aço, as quais são posicionadas e niveladas com roscas sem fim e porcas. A Figura 2 mostra o módulo de reometria capilar montado na Máquina Universal de Ensaios.



Figura 2. Módulo de Reometria capilar

No modo de reometria capilar, um pistão de aço inoxidável é acoplado à célula de carga e a trave da Máquina Universal de Ensaios realiza um movimento descendente. Para utilizar o módulo de auto-reforçamento, basta somente virar o tubo de aço inox de forma que a matriz metálica fique no alto do módulo. Um mandril foi acoplado a célula de carga, sendo capaz de segurar a ponta da amostra. Com um movimento ascendente da trave da Máquina Universal de Ensaios, o material é forçado a fluir pela matriz metálica, induzindo assim o auto-reforçamento da amostra.

Módulo de reometria capilar

No módulo de reometria capilar o pistão se move a uma velocidade fixa pré-determinada, correspondendo à aplicação de uma taxa de cisalhamento constante (aparente). A força necessária para fazer com que o polímero flua através do capilar é monitorada. Após o fluxo polimérico atingir o estado estacionário (correspondendo ao momento na qual a força se estabiliza) a tensão de cisalhamento (aparente) é calculada. Neste momento o ensaio é interrompido e a força é retirada para permitir a recuperação do material. Após alguns segundos o ensaio é reiniciado com uma nova velocidade de descida do pistão, o que corresponde à aplicação de uma nova taxa de cisalhamento. A tensão de cisalhamento (τ_w), taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_w$) e a viscosidade (η) aparente podem ser calculadas a partir das equações (1a), (1b) e (1c) respectivamente^[5], onde ΔP é a queda de pressão ao longo do capilar, R_c e L_c são respectivamente o raio e comprimento do capilar e Q é a vazão do capilar.

$$\tau_w = \frac{\Delta P R_c}{2 L_c} \quad (1a)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 Q}{\pi R_c^3} \quad (1b)$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (1c)$$

Foram realizados ensaios de reometria capilar com polipropileno (PP) fornecido pela Braskem (grade H-306) e três matrizes (diâmetro do capilar = 1mm, L/R=10, 20 e 30). Todas as análises foram realizadas a 200 °C. As correções de Bagley e Rabinowitch foram aplicadas aos dados obtidos^[5]. Os dados corrigidos foram então comparados aos obtidos num reômetro capilar Instron 4467 (DEMA-UFSCar), onde somente uma matriz foi utilizada (L/R=65) e somente a correção de Rabinowitch foi aplicada aos resultados obtidos. Após a aplicação das correções foi possível determinar a tensão de cisalhamento real, a taxa de cisalhamento real e a viscosidade real. As análises foram realizadas em duplicata e os dados apresentados representam a média dos ensaios.

Módulo de auto-reforçamento

Foram realizadas análises com o módulo de auto-reforçamento com poliestireno (PS) fornecido pela Piramidal

Termoplásticos, possuindo $\bar{M}_n = 33.000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,9$ e $MFI = 2,3 \text{ g} (10^{-1} \text{ min})$.

Para preparação dos tarugos foi utilizada uma extrusora monorotacional Rheomex 252 (diâmetro de 19 mm, $L/D = 25$ e taxa de compressão 3:1) acoplada ao reômetro de torque Rheocord 90 (fabricado pela Haake), com um perfil de rosca cônica. A matriz da extrusora exibe um perfil circular, com diâmetro de 6 mm. O perfil de temperatura utilizado foi 180, 190, 195 e 200 °C (a última temperatura corresponde à temperatura da matriz). O polímero fundido foi resfriado com jatos de ar comprimido e puxado com uma velocidade fixa através de um puxador automático montado neste laboratório.

Como a T_g do PS é de aproximadamente 105 °C, foram realizados ensaios de auto-reforçamento nas temperaturas de 115 e 120 °C. Foram utilizadas duas velocidades de estiramento, 30 e 120 mm min^{-1} . A matriz de auto-reforçamento tem 4,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de comprimento. As pontas dos tarugos foram previamente preparadas com uma lixa presa a uma micro-retífica para poderem ser inseridas na matriz. Os ensaios foram iniciados pelo menos 15 minutos após o módulo de auto-reforçamento atingir a temperatura programada. Antes do início do ensaio de auto-reforçamento, esperou-se cerca de 5 minutos para que o tarugo pudesse atingir o equilíbrio térmico com o módulo.

As propriedades mecânicas das amostras foram analisadas na própria Máquina Universal de Ensaio EMIC, mas no modo de flexão 3-pontas, onde a distância entre os apoios foi de 30 mm e a velocidade de análise foi de 5 mm min^{-1} . Pelo fato das amostras possuírem uma seção circular, a resistência e o módulo foram calculados através das equações (2a) e (2b) respectivamente, F_{max} é o máximo da força na curva força x deslocamento vertical, L é a distância entre os suportes, d é o diâmetro da amostra e $\partial F/\partial x$ é a inclinação da seção elástica da curva força x deslocamento^[6].

$$\sigma_b = \frac{8 \cdot F_{max} \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (2a)$$

$$E_b = \frac{4 \cdot L^3 \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)}{3 \cdot \pi \cdot d^4} \quad (2b)$$

Resultados e Discussão

Módulo de reometria capilar

A Figura 3 mostra os resultados obtidos para o PP com o reômetro capilar montado neste trabalho e os resultados obtidos no reômetro Instron, podendo-se observar a boa concordância dos resultados obtidos nos dois reômetros. A pequena diferença pode ser decorrente de uma pequena folga entre o pistão e as paredes do reservatório ou pelo fato das análises realizadas no reômetro capilar da Instron não terem sofrido a correção de Bagley.

Módulo de auto-reforçamento

A Figura 4 mostra a variação típica da força necessária para

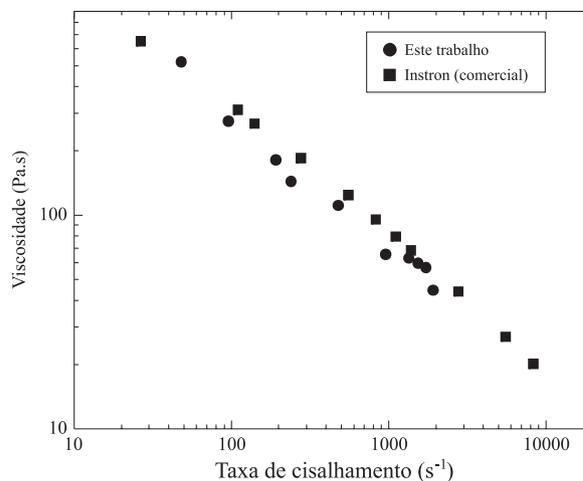


Figura 3. Resultados obtidos para o PP nos ensaios de reometria capilar e comparação com o reômetro Instron

puxar o tarugo de PS pela matriz metálica aquecida em função do deslocamento durante a etapa de auto-reforçamento do poliestireno. Pode-se observar que ocorre um aumento na força, seguida por um platô, o que corresponde ao momento no qual o fluxo pela matriz entra num regime estacionário.

O diâmetro do extrudado era de 6 mm, enquanto que a matriz possuía um diâmetro de 4 mm. É interessante notar que, nas condições estudadas, as amostras auto-reforçadas possuíam um diâmetro final de aproximadamente 2,7 mm, mostrando que as amostras passaram por um estiramento após deixar as paredes da matriz (também conhecido como estiramento livre), como mostrada esquematicamente na Figura 1.

Após a etapa de auto-reforçamento, as amostras auto-reforçadas foram fraturadas a temperatura ambiente e observadas no microscópio eletrônico de varredura. A Figura 5 mostra a seção longitudinal típica das amostras auto-reforçadas. Pode-se notar a presença de fibras internas embebidas na matriz, as quais foram produzidas durante a etapa de auto-reforçamento. A morfologia típica das fraturas das amostras não reforçadas foi de uma superfície lisa, sem a presença de

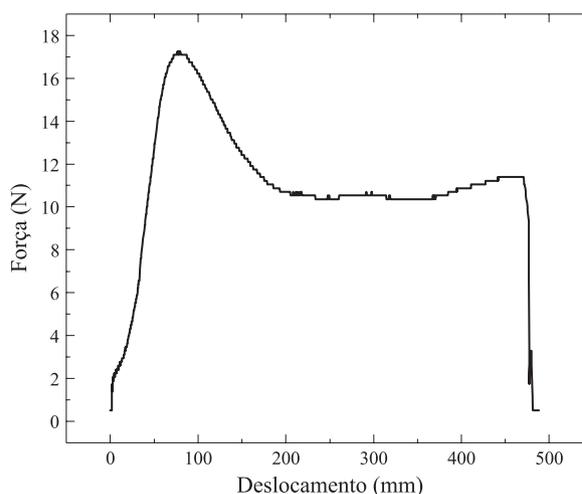


Figura 4. Força x deslocamento durante a etapa de auto-reforçamento de uma amostra de PS medida pela Máquina Universal de Ensaio, utilizando o módulo de auto-reforçamento.

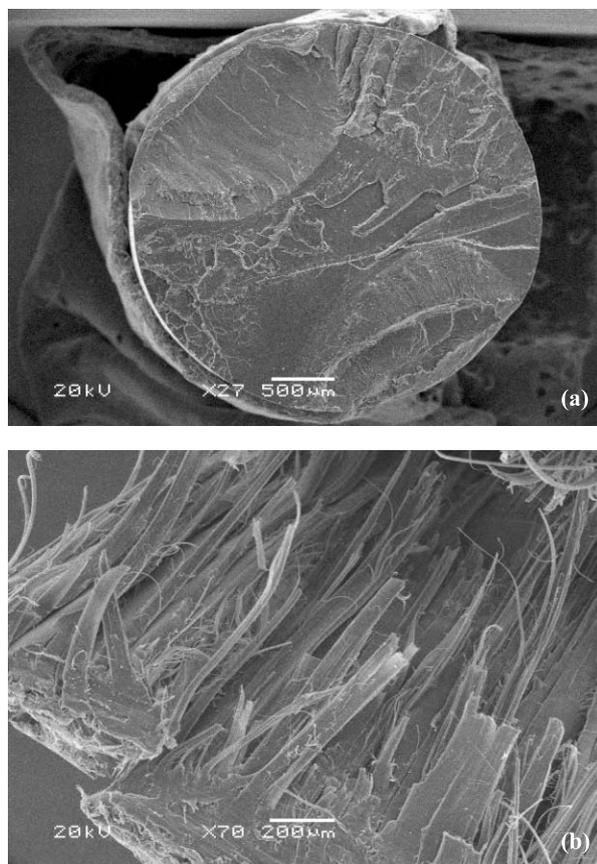


Figura 5. Micrografia obtida por MEV mostrando a morfologia típica observada em uma seção de uma amostra de PS (a) não reforçado e (b) auto-reforçado.

fibras. Isso mostra que a etapa de auto-reforçamento foi efetiva para produzir a fibrilação interna do material.

Foram realizados ensaios de flexão (3 pontas) antes e após o auto-reforçamento. É interessante notar que a amostra não reforçada apresenta um comportamento frágil, típico para amostras de PS quando ensaiados a temperatura ambiente, enquanto a amostra auto-reforçada passa a apresentar um comportamento dúctil, como pode ser visto na Figura 6.

Pode ser visto na Tabela 1 que a amostra auto-reforçada

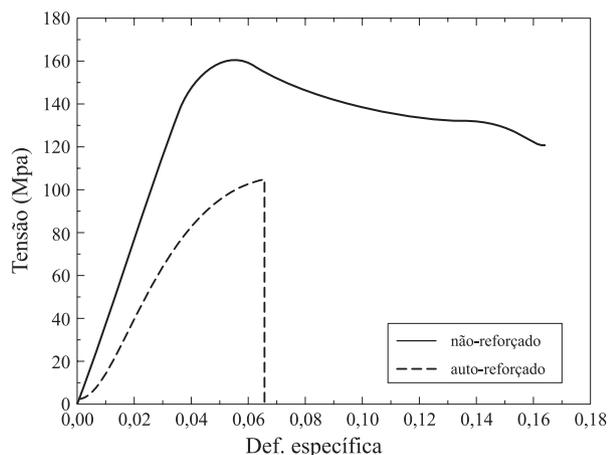


Figura 6. Curvas Tensão x Deformação específica de uma amostra não-reforçada e auto-reforçada obtidas durante o ensaio de flexão (modo três pontas).

Tabela 1. Módulo de flexão (E) e Resistência (R) das amostras de PS auto-reforçadas e não-reforçadas em função da temperatura e da velocidade utilizadas na etapa de auto-reforçamento

Temperatura (°C)	Velocidade (mm.min ⁻¹)	E (GPa)	R (MPa)
Não reforçada		2,8 ± 0,2	104,6 ± 0,7
115	30	3,6 ± 0,2	148,5 ± 5,9
115	120	4,3 ± 0,1	159,4 ± 2,7
120	120	4,1 ± 0,2	147,3 ± 5,4

exibe um aumento de aproximadamente 50 % do módulo de elasticidade e na resistência a flexão em relação à amostra não-reforçada. O aumento da velocidade de puxamento conduz a um aumento nas propriedades mecânicas de flexão, provavelmente induzidas pelo maior alinhamento das cadeias. O aumento da temperatura leva a uma pequena queda nas propriedades, provavelmente pelo fato da maior temperatura permitir uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e a uma maior recuperação do material.

Conclusões

Este trabalho mostra o desenvolvimento de um módulo que pode ser acoplado a Máquina Universal de Ensaios para a realização de ensaios de reometria capilar e de auto-reforçamento de polímeros, tendo como principal atrativo seu baixo custo.

Os resultados das análises de reometria capilar obtidos com o reômetro montado neste trabalho exibiram boa concordância com os obtidos em um reômetro capilar comercial.

O módulo de auto-reforçamento, montado neste trabalho, foi capaz de induzir a orientação molecular interna do polímero, o que levou a uma melhora nas propriedades mecânicas do material (aproximadamente 50% de aumento no módulo e na resistência a flexão). É interessante notar que as amostras auto-reforçadas de PS, que antes do reforçamento exibiam um comportamento frágil na fratura, passaram a exibir um comportamento dúctil, podendo ser dobradas na temperatura ambiente sem romperem.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (99/12332-9, 02/09758-9) e a Bionnovation pelo apoio financeiro, a Piramidal termoplásticos e a Braskem pela doação dos polímeros, a Profa. Rosário Bretas (DEMA-UFSCar), o aluno Carlos Scurachio (DEMA-UFSCar) pela realização das análises de reometria capilar e a Profa. Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP) pelas correções e informações que enriqueceram a discussão e a preparação deste artigo.

Referências Bibliográficas

1. Ashammakhi, N.; Peltoniemi, H.; Waris, E.; Suuronen, R.; Serlo, W.; Kellomaki, M.; Tormala, P. & Waris, T. - Plastic & Reconstructive Surgery, 108, p.167 (2001).

2. Ward, I. M. - Macromolecular Symposia, 195, p.293 (2003)
3. Peijs, T., Materials Today, 6, p.30 (2003)
4. Ulas, I. & Craggs, G. - Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part E - Journal of Process Mechanical Engineering, 209, p.59 (1995)
5. Bretas, R. E. S. & D'Avila, M. A. - Reologia de Polímeros Fundidos, Editora da UFSCar, São Carlos (2000).
6. Saikku-Backstrom, A.; Tulamo, R. M.; Pohjonen, T.; Tormala P., Raiha J. E. & Rokkanen, P. - Journal of Materials Science - Materials in Medicine, 10, p.1 (1999)

Enviado: 05/10/04

Reenviado: 29/12/04

Aprovado: 06/01/05