



**ÍNDICE DE FLUIDEZ
A CORRETA
INTERPRETAÇÃO
DOS DADOS E SUA
UTILIZAÇÃO PRÁTICA**



Introdução

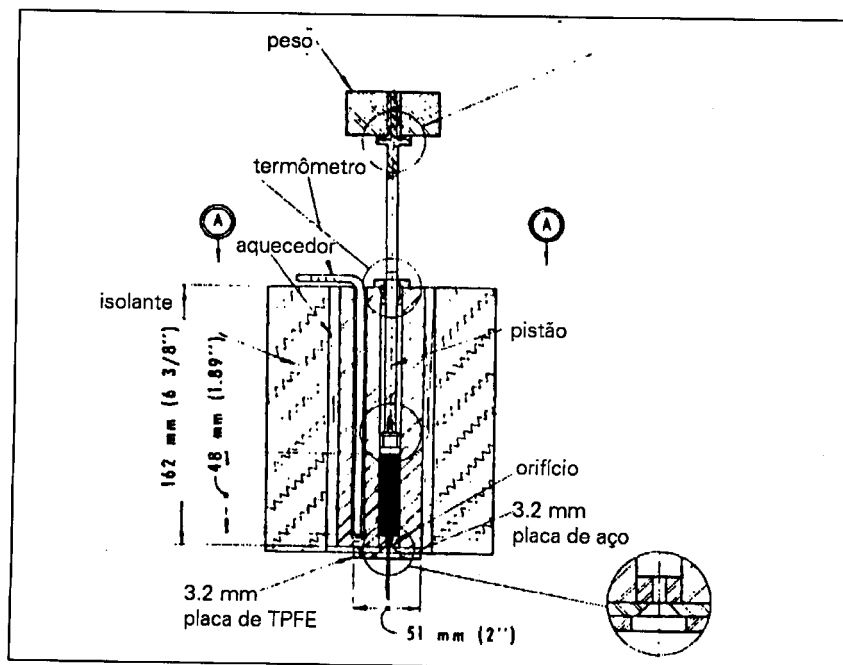
No setor de transformação de termoplásticos (injeção, extrusão e sopro) é muito comum a utilização dos resultados de índice de fluidez em discussões, dúvidas, críticas e até elogios envolvendo processamento de polímeros.

Até que ponto estaremos adequadamente empregando os resultados deste teste que pode ser considerado essencial no controle de qualidade, principalmente, em transformadores?

É diante deste quadro que, baseando-nos em estudos realizados no desenvolvimento de resinas SAN de alto fluxo, preparamos este trabalho básico destinado à profissionais que lidam direta ou indiretamente com resinas termoplásticas, principalmente nos controles de qualidade e processos.

1 - Índice de Fluidez

O aparelho de determinação do índice de fluidez (vide ilustração a seguir) é um viscosímetro capilar relativamente simples usado principalmente na determinação da "viscosidade" de polímeros fundidos.



Não sendo o objetivo deste trabalho a discussão detalhada dos procedimentos deste ensaio (vide ASTM D1238, ISO1133, etc...) vamos apenas ilustrar o princípio de funcionamento.



O polímero é fundido, sob condições controladas de temperatura, num reservatório cilíndrico que em sua saída possui um orifício (capilar) de diâmetro muito preciso.

Com a ação de um pistão e um determinado peso, este polímero fundido é “extrudado”

O índice de fluidez (viscosidade), então, é medido determinando-se a quantidade em gramas de polímero extrudado, com peso e temperaturas determinados, num certo intervalo de tempo (10 minutos).

1.1 - Avaliação das amostras

Com o objetivo de se obter uma resina SAN com fluxo superior da resina de linha, estudos foram realizados pelo nosso Centro de Pesquisa e Desenvolvimento localizado no Rio de Janeiro, resultando, dentro da nova tecnologia adotada, duas amostras a nível exploratório de resina SAN que chamaremos SAN (1) e SAN (2).

Dentre os diversos ensaios e caracterizações necessários, consta a determinação do índice de fluidez tanto nas duas amostras quanto na resina de linha.

Procedidas as análises, de acordo com as metodologias, foram obtidos os seguintes resultados:

Método	Condição	SAN(linha)	SAN(1)	SAN(2)
ASTM D1238	G (200°-5 Kg)	3	5,1	5
ASTM D1238	I (230°-3,8 Kg)	13	18	19
ISO R1133	220° - 10 Kg	39	58	55

Valores em g/10 min.

Baseando-se somente nos valores de MF1 poder-se-ia facilmente concluir:

“Em relação ao SAN de linha, ambas as amostras apresentaram significativa melhora de fluxo (maior índice de fluidez - menor viscosidade) sendo que, entre o SAN(1) e SAN(2) não há diferenças. Portanto, deverão se comportar da mesma maneira no processamento (injeção, extrusão e sopro)”.

Será que a afirmação grifada é correta?

2 - Polímeros - definições básicas

Antes de analisar a questão levantada anteriormente vamos lembrar alguns conceitos e definições fundamentais em polímeros.



2.1 - Estrutura molecular

Para que possamos facilmente entender as características e propriedades do fluxo de polímeros fundidos é importante ter um conceito físico de sua estrutura molecular.

Macromoléculas podem ser consideradas como grupo de átomos repetidos quase que indefinidamente ao longo de uma cadeia, em qualquer direção espacial.

Macromoléculas sintéticas são normalmente obtidas a partir de monômeros num processo chamado de polimerização que, dependendo do número de monômeros envolvidos originam:

- Homopolímeros (1)
- Copolímeros (2)
- Terpolímeros (mais de 3)

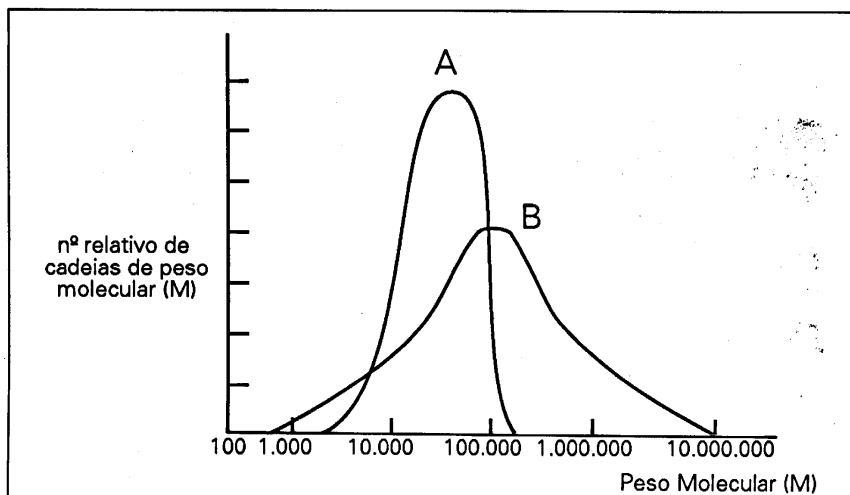
Peso molecular de um polímero é a soma de todas as “unidades” que constituem a cadeia podendo ser de 1.000 até 100.000 dependendo da macromolécula.

Desde que em um grama de polímero existam alguns milhões de cadeias pode-se concluir que é extremamente difícil, se não impossível, garantir que todas as cadeias tenham o mesmo tamanho.

Portanto, ao “lidar” com peso molecular de polímeros é necessário fazê-lo estatisticamente, utilizando o **peso molecular médio** e a **distribuição de peso molecular** (importantes para o comportamento de polímeros no processamento).

Para determinar a distribuição de peso molecular é necessário separar o polímero em frações de mesmo peso molecular.

A seguir, um exemplo gráfico.



Existem basicamente duas formas de determinar o **Peso Molecular médio**:

M_n - Peso Molecular médio numérico

A contribuição das espécies de cadeias de diferentes tamanhos são somadas em relação ao “número” como uma fração do número total de moléculas da amostra.

M_w - Peso Molecular médio ponderal

A contribuição das espécies de cadeias de diferentes tamanhos são somadas em relação ao “peso” como uma fração do peso total da amostra.

A relação M_w/M_n é uma maneira simples de medirmos a distribuição de peso molecular.

Existem outras formas estatísticas de fazê-lo com significados físicos não tão claros, como por exemplo, M_z e M_{z+1} .

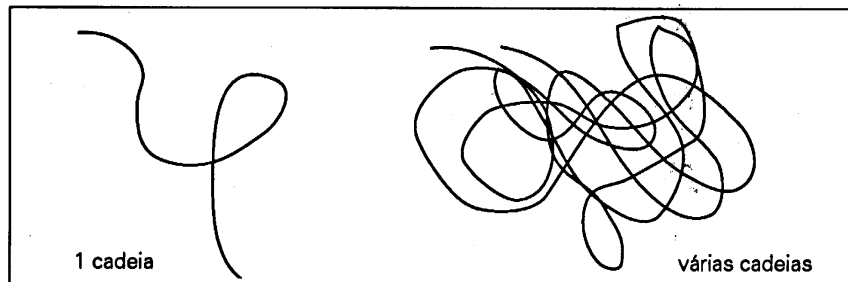
Como um polímero é composto por macromoléculas e as ligações entre átomos de carbono permitem a livre rotação em torno delas, podendo curvar em ângulos inferiores a 180° , é possível “visualizar” facilmente que o movimento assim desencadeado fará com que tanto as moléculas como os segmentos de molécula não se emaranhem (Forças de Van der Waals).

Para se entender fisicamente este emaranhamento pode-se utilizar o exemplo clássico do “prato de spaghetti”.

Imaginemos um prato de macarrão do tipo “spagueti” todo emaranhado; se considerarmos cada



fio de macarrão como se fosse uma cadeia de polímero o emaranhamento observado, seria referente, talvez, a uma dezena ou centena de cadeias. Imaginemos agora o que acontece quando tivermos milhões delas (é o que ocorre nos polímeros com as devidas considerações).



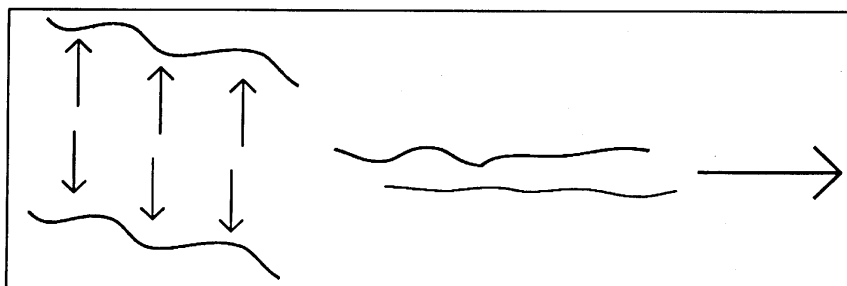
Face ao objetivo desta apresentação, não iremos nos estender neste capítulo.

2.2 - Fluxo viscoso

Qual o princípio físico que faz um polímero fluir?

A energia térmica (temperatura) aplicada a um polímero faz com que os átomos e conseqüentemente, as moléculas/cadeias “ganhem energia” e vibrem (transformação de energia/teoria de Planck).

Quando esta energia se sobrepõe às forças de atração/coesão que mantêm juntas as cadeias, estas deslizarão umas sobre as outras quando ocorrer a aplicação de um “movimento”.



Então, quanto maior a temperatura, maior a facilidade do deslizamento até o limite de resistência térmica do próprio polímero.

Como é o comportamento genérico do fluxo de polímeros fundidos em relação a sua estrutura?

Vejamos agora, o polímero em repouso com milhões de macromoléculas emaranhadas possuindo uma certa força de coesão que lhe confere grande resistência ao deslizamento.



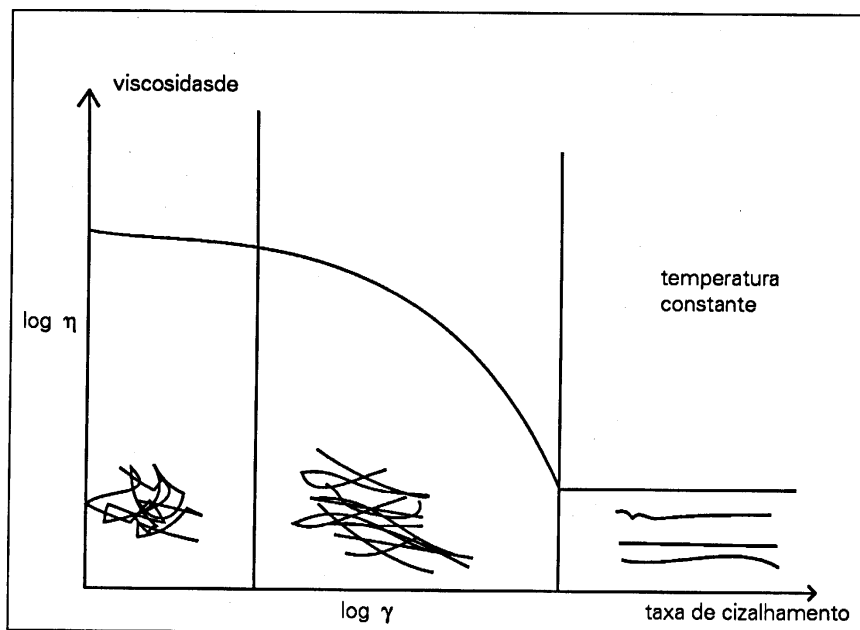
Se a uma dada temperatura aplicarmos uma taxa de cisalhamento (taxa de deformação) muito baixa, o efeito aleatório da movimentação térmica de cada segmento da cadeia irá se sobrepor a qualquer tendência de alinhamento na direção da deformação cisalhante.

Se a taxa de cisalhamento for aumentando, as cadeias poliméricas começarão a desemaranhar se alinhando no sentido da deformação (movimento), reduzindo progressivamente a resistência ao deslizamento entre cadeias, (emaranhamento funciona como enrosco); então, mais e mais cadeias vão ficando alinhadas.

Finalmente, com altas taxas de cisalhamento, todas as cadeias estarão completamente desemaranhadas e alinhadas atingindo, assim, um estado de mínima resistência ao fluxo (mínima resistência ao deslizamento).

Eventualmente neste estágio, um cisalhamento intenso acarretará rupturas na cadeia principal, ocasionando, por exemplo, degradação mecânica do polímero.

O gráfico viscosidade x taxa de cisalhamento (deformação) abaixo, exemplifica bem o exposto.



Em outras palavras, a viscosidade (propriedade que tem um fluido de resistir às tensões de cisalhamento a uma dada temperatura) é máxima quando as cadeias estão totalmente emaranhadas.

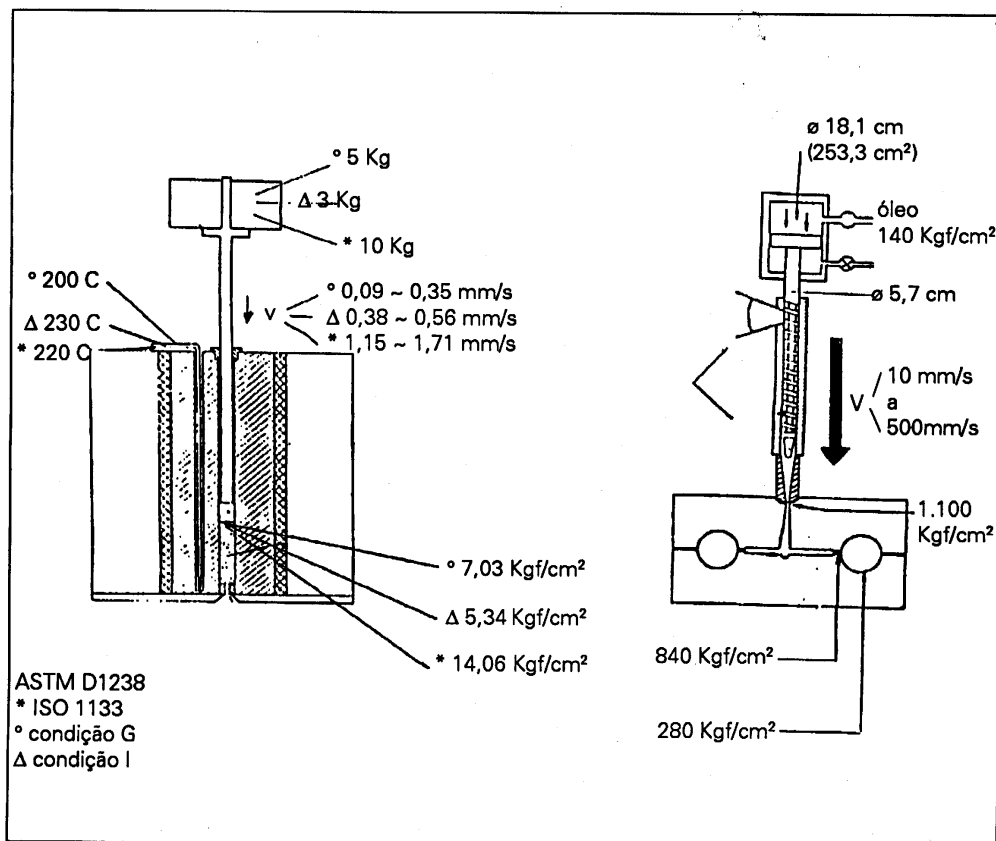
Ao se aplicar uma força, as tensões e taxa de cisalhamento resultantes farão com que o polímero se desembarace, alinhando as cadeias no sentido do fluxo, fazendo com que a viscosidade diminua. Pode-se concluir que quaisquer fatores que modifiquem as condições de densidade de emaranhamento



ou a facilidade de desemaranhar as cadeias, para uma dada condição de temperatura, vão alterar o comportamento da viscosidade em relação às taxas de cisalhamento (muito importante).

3 - Comparação: aparelho de índice de fluidez x equipamento de processamento

Vamos agora, de forma prática, comparar o aparelho de determinação do índice de fluidez utilizando as condições dos testes das amostras de SAN conforme item 1.1, com uma injetora.



As diferenças das pressões e velocidades envolvidas são tão significativas que julgamos desnecessárias quaisquer justificativas.

Como estas diferenças afetam a viscosidade?

Todas as diferenças apontadas e as resultantes destas, influenciam na viscosidade.



Para o trabalho aqui proposto vamos nos ater ao item taxa de cisalhamento (taxa de deformação - associada à velocidades); para tanto, vamos calcular a tensão e taxa de cisalhamento aparente na parede do capilar do MFI, seguindo os princípios da reologia como segue:

a) Tensão de cisalhamento

Pode-se demonstrar que:

$$T_w \cong \frac{F_p \cdot D_c}{\pi \cdot L_c \cdot D_p^2} = [\text{Pa}] \quad \text{onde} \quad D_p = \text{diâmetro do pistão } 9,4742 \pm 0,0076 \text{ mm}$$
$$D_c = \text{diâmetro do capilar } 2,0955 \pm 0,051 \text{ mm}$$

Substituindo:

$$T_w \cong 9,29 F_p \quad [\text{Pa}] \quad L_c = \text{comprimento do capilar } 8,00 \pm 0,025 \text{ mm}$$
$$F_p = \text{peso total (haste + peso) em gramas}$$

b) Taxa de fluxo no capilar

$$V = \frac{\text{MFI}}{600\rho} \quad [\text{gr/s}]$$

Onde:

MFI = índice de fluidez em g/10 min

ρ = densidade do fundido em g/cm³

c) Taxa de cisalhamento aparente

Pode-se demonstrar que:

$$\gamma_{aw} = \frac{32 \cdot V}{\pi \cdot D_c^3}$$

Substituindo:

$$\gamma_{aw} = \frac{1,845 \text{ MFI}}{\rho} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

Ou seja, a taxa de cisalhamento é diretamente proporcional ao índice de fluidez e inversamente proporcional a densidade do polímero fundido naquela temperatura e pressão.



Como $\zeta = \eta \cdot \gamma$

Então:

d) Viscosidade aparente

$$\eta_a = \frac{5,03 \rho F_p}{MFI} \quad [\text{Pa} \cdot \text{Sec}]$$

Ou seja, quanto maior o MFI \rightarrow menor a viscosidade (η_a) e vice-versa.

Para as resinas SAN de linha, SAN(1) e SAN(2) adotando $\rho = 0,80 \text{ g/cm}^3$ e os valores de MFI obtidos conforme item 1.1 podemos calcular então as taxas de cisalhamento aparente na parede do capilar, resultando a seguinte tabela:

Condição	SAN linha	SAN(1)	SAN(2)
200° - 5 Kg	6,9	11,8	11,5 (1,15 x 10)
230° - 3,8 Kg	30	41,5	43,8
220° - 10 Kg	90	133,7	126,8 (1,27 x 10 ²)

taxa de cisalhamento [s⁻¹]

Para se ter uma idéia comparativa, abaixo listamos alguns valores orientativos de taxas de cisalhamento verificadas em alguns processos de transformação:

processo	descrição	taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	
extrusão	canal da rosca	10 a 10 ²	
injeção	bico	10 ² a 10 ³	
injetora /molde	{	canal de distribuição	10 ³ a 2x10 ⁴
		canal de entrada	10 ⁴ a 10 ⁵
		cavidade	10 ² a 5x10 ³

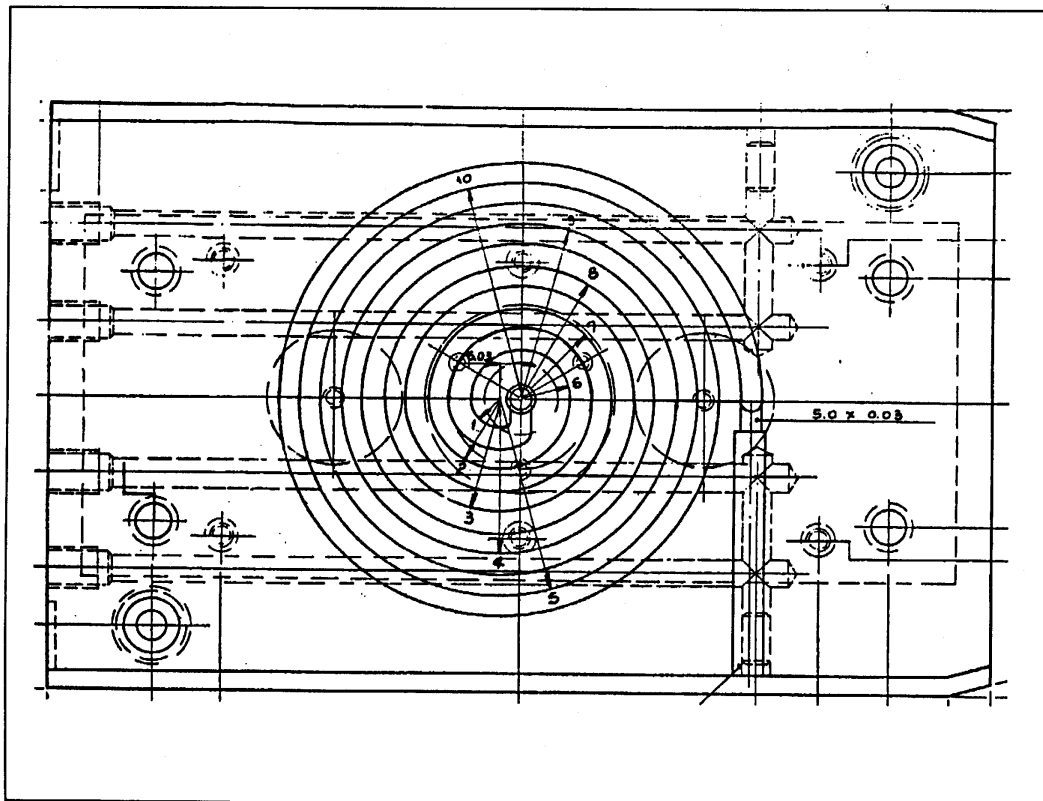
Portanto, a determinação da viscosidade através da determinação do índice de fluidez é realizada a taxas de cisalhamento muito abaixo das normalmente verificadas nos processos de injeção, extrusão e sopro, havendo, para um mesmo polímero, em dadas condições, uma diferença significativa na densidade de emaranhamento das cadeias poliméricas, que não é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento.



4 - Fluxo em espiral

Conhecidos os valores do índice de fluidez das amostras (item 1.1) assim como alguns detalhes da comparação do aparelho de MFI, com o processo de injeção, vamos proceder a uma avaliação prática das resinas SAN de linha, SAN(1) e SAN(2), utilizando um teste de moldabilidade por injeção através do fluxo em espiral, que é apresentado em detalhes na palestra da Nitriflex intitulada “Fluxo espiral: definições, importância dos parâmetros de moldagem e uso no controle de qualidade”.

Esta avaliação prática é feita numa injetora convencional, em um molde de uma espiral com várias espessuras conforme ilustração a seguir.



Regula-se a injetora com os parâmetros desejados, escolhe-se a(s) espessura(s) da espiral e, para as mesmas condições, compara-se o caminho de fluxo percorrido na espiral em milímetros por cada material.



Os resultados das avaliações do SAN de linha e as amostras SAN(1) SAN(2) foram os seguintes:

		Comprimento de fluxo (mm)		
espiral/variável		SAN(1)	SAN(2)	SAN(linha)
Temp: 183 a 191° C				
Pinj = 1050 bar	C max	210	231	210
	C min	111	119	115
Pinj = 1190 bar	C max	253	284	247
	C min	153	162	145
Temp: 234 a 243° C				
Pinj = 670 bar	C max	366	366	354
	C min	309	309	309
Pinj = 1050 bar	C max	505	501	483
	C min	421	410	410

C max = comprimento máximo

C min = comprimento mínimo

Velocidade de injeção: 1 a 1,2 cm/s

Molde: 40 ± 5C

Contra pressão: 10 bar

Rosca: ø 35 mm

Comparando-se os resultados assim obtidos, pode-se concluir que, em relação as SAN de linha, as amostras SAN(1) e SAN(2) apresentaram ligeira melhora no fluxo em espiral nas condições adotadas, sendo que o SAN(2) mostrou desempenho superior ao SAN(1) em baixas temperaturas, embora os valores de MFI resultaram praticamente iguais.

Porque as amostras SAN(1) e SAN(2), apresentaram resultados diferentes de fluxo para índices de fluidez iguais?

Visando, então, analisar o comportamento da viscosidade em função, principalmente, da taxa de cisalhamento, procedemos a avaliação reológica das amostras.



5 - Reometria de Torque/Capilar

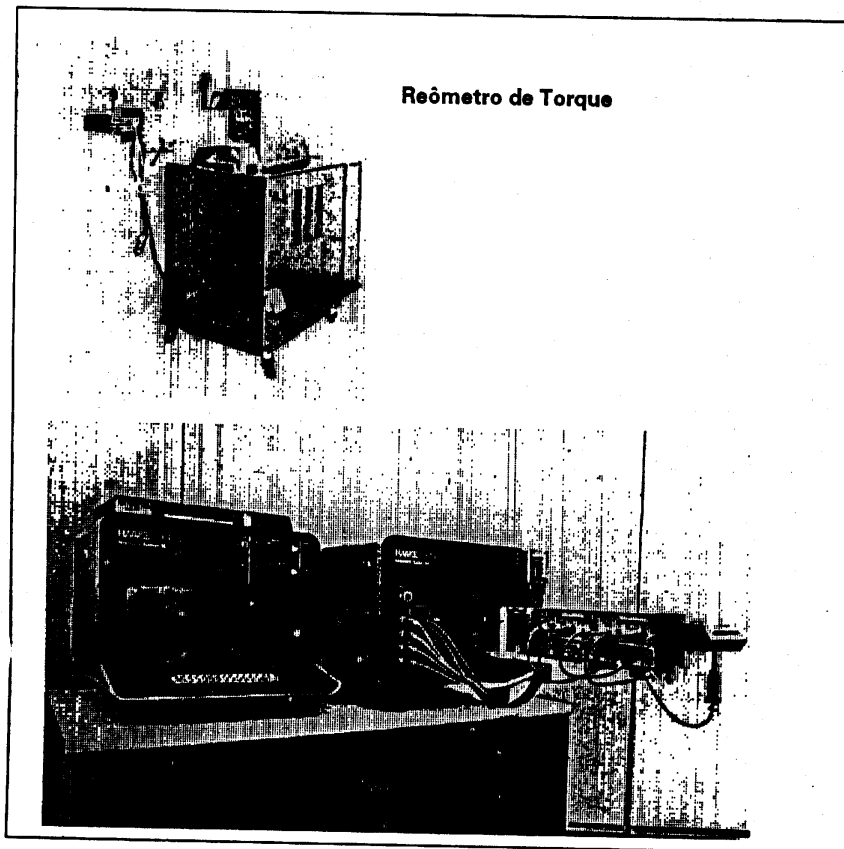
A medição das propriedades reológicas é possível através da utilização de uma matriz capilar acoplada diretamente a uma extrusora de rosca única. Nesse caso, deve ser conhecida a densidade do fundido (gr/cc), uma vez que, para cada velocidade de rotação do parafuso/rosca da extrusora, a vazão máxima (gr/mm) é medida, convertida em vazão volumétrica (cm³/seg) e a taxa de cisalhamento (seg⁻¹) determinada, pela relação:

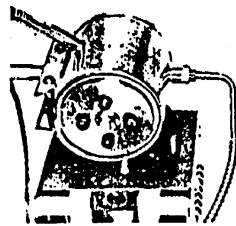
$$\gamma = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad [S^{-1}]$$

Onde:

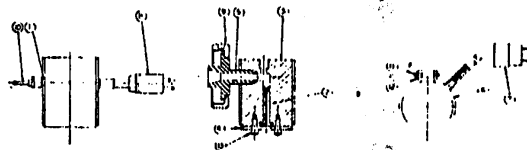
Q: vazão volumétrica (cm³/seg)

R: raio do capilar (cm)



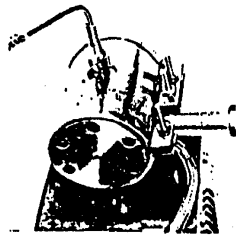


Vertical Capillary Die

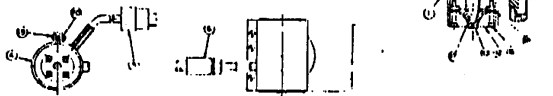


*Horizontal Capillary Die Available; See Specifications.

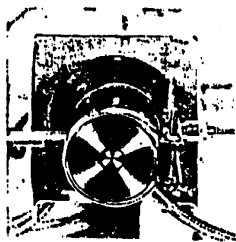
ITEM	DESCRIPTION
1	Thermocouple Adapter
2	Capillary Nozzle
3	Capillary Die Housing
4	Retaining Plate
5	Die Adapter
6	Die Heater
7	Male Plug-Hubbell 7428
8	Bolt Type Thermocouple
9	Ring Nut
10	Universal Thermocouple
11	#10-32x1 1/4 Lg. Rd. Hd. Mach. Scr
12	#10-32 Hex. Nut
13	1/4-20x1/4 Lg. Soc. Cap Scr.



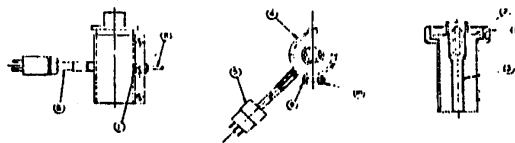
Wire Coating Die



ITEM	DESCRIPTION
1	Thermocouple Adapter
2	Die Body
3	Die Adapter
4	Die Heater
5	Male Plug-Hubbell 7428
6	Bolt Type Thermocouple
7	Ring Nut
8	Universal Thermocouple
9	Rear Nozzle
10	Keeper Plate
11	Insert
12	Die Section
13	Front Nozzle
14	Dowel Pin-1/8 Dia.x1/4 Lg.
15	#10-32x1/4 Lg. Soc. Hd. Cap Scr.
16	#10-32x1 1/4 Lg. Soc. Hd. Cap Scr.
17	Adjustable Insert
18	#8-32x1/2 Lg. Soc. Set Scr.
19	#8-32x1/4 Lg. Rd. Hd. Mach. Scr.
20	#8-32 Hex. Nut



Pipe and Tubing Die



ITEM	DESCRIPTION
1	Thermocouple Adapter
2	Tubing Die Body
3	Tubing Die Insert
4	Die Heater
5	Male Plug-Hubbell 7428
6	Bolt Type Thermocouple
7	Ring Nut
8	Universal Thermocouple
9	#10-32x1 1/4 Lg. Rd. Hd. Mach. Scr.
10	#10-32 Hex. Nut



Quando o material polimérico entra na matriz, a pressão na entrada do capilar é medida diretamente através de um transdutor de pressão. A queda de pressão (ΔP) ao longo do capilar torna possível o cálculo da tensão de cisalhamento aparente, através da relação:

$$\tau_{ap} = \frac{R \cdot \Delta P}{2L} \quad [\text{dyn/cm}^2]$$

onde: L: comprimento do capilar (cm)
 ΔP : queda de pressão (psi)

A utilização de um programa/software de reologia capilar permite o acesso aos dados armazenados no texto da unidade processadora e direciona uma série de questões quanto às condições de teste (raio do capilar, comprimento do capilar, densidade do fundido).

Posteriormente, o programa calcula a média das pressões lidas em cada velocidade de rotação do parafuso, solicita que seja fornecida a vazão mássica para cada velocidade de rotação, e calcula a queda de pressão, a taxa de cisalhamento aparente, a taxa de cisalhamento verdadeira e a viscosidade do fundido. Os resultados são impressos numericamente e as curvas tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento são plotadas graficamente na escala log x log.

Condições:

- Reômetro de Torque RHEOCORD SYSTEM 40 - HAAKE
- Extrusora de rosca única RHEOMEX 254 - 3/4"
- Matriz/Capilar VERTICAL CAPILLARY ROUND DIE
- Perfil de Temperatura (°C): 200-210-220 (extrusora) e 230 (matriz/capilar).
- Rotação (rpm): 10-100
- Capilar: comprimento (cm): 5.08
- Densidade do fundido (gr/cm³): aproximadamente 0.8

Comentários/Discussão dos Resultados

A superposição das curvas de viscosidade possibilita uma comparação entre a processabilidade das resinas SAN produto de linha e os desenvolvimentos SAN(1) e SAN(2). Observamos as mesmas diferenças verificadas quando o conceito de processabilidade foi avaliado através do índice de fluidez e do fluxo espiral em injeção.

Embora as resinas desenvolvidas SAN(1) e SAN(2) tenham apresentado índices de fluidez equivalentes, a resina SAN(2) apresenta uma viscosidade levemente inferior à resina SAN(1) sob uma



dada faixa de taxa de cisalhamento (10^3 - $10^4 \gamma^{-1}$), indicando que a resina SAN(2) poderá apresentar uma melhor processabilidade, comportamento este verificado na avaliação da processabilidade através do fluxo espiral em injeção.

Desde que, as medidas efetivadas a nível de formulação e condições de processo de polimerização, no sentido de se obter uma resina SAN com fluxo/processabilidade superior à resina de linha, estão relacionadas com alterações na distribuição de peso molecular, as referidas resinas foram caracterizadas com relação ao PM/DPM através da técnica de Cromatografia de Permeação em Gel, objetivando, inclusive, o levantamento das causas das diferenças de comportamento da processabilidade quando avaliada através do índice de fluidez e do fluxo espiral em injeção.

6 – Caracterização do Peso Molecular e da Distribuição de Peso Molecular através da Cromatografia de Permeação em Gel/GPC

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel envolve a separação de moléculas em solução. A limitação para a utilização do GPC para a determinação da DPM, é a de que o material polimérico deve ser solúvel num determinado solvente específico.

A separação das moléculas poliméricas pelo GPC é baseada nas diferenças dos “tamanhos efetivos” dessas moléculas em solução, sendo o tamanho efetivo dependente do peso molecular e do solvente utilizado. A separação é realizada pela injeção da solução polimérica num fluxo/corrente contínua de solvente que passa através de partículas rígidas e altamente porosas que estão empacotadas em colunas. Com o fluxo da solução através das partículas de gel, as moléculas de menores tamanhos efetivos penetrarão mais nos poros que as moléculas de maiores tamanhos efetivos, conseqüentemente, deverão levar mais tempo para emergir que as moléculas maiores.

No processo de separação pela diferença no tempo de eluição através das colunas, as espécies das moléculas de vários pesos moleculares passam através de um detector em ordem descendente de tamanho. O detector mede a concentração de cada peso molecular, sendo registrada a distribuição de peso molecular da amostra.

O processo de caracterização da distribuição de peso molecular através da Cromatografia de Permeação em Gel envolve definições/seleção quanto a tipo de solvente e as colunas a serem utilizadas.

6.1 - Apresentação dos Dados

As propriedades de Mn, Mw, dispersão e viscosidade intrínseca foram obtidas diretamente dos cromatogramas.



	SAN linha	SAN(1)	SAN(2)
Mn	5.3×10^4	4.9×10^4	4.6×10^4
Mw	1.4×10^5	1.3×10^5	1.1×10^5
Dispersão	2.6	2.7	2.5
Viscosidade Intrínseca	0.62	0.59	0.53

A normalização e a diferenciação manual dos referidos cromatogramas e a superposição das curvas obtidas, permitem a visualização/caracterização das diferenças nas frações de maiores pesos moleculares entre as resinas SAN desenvolvidas SAN (1) e SAN (2).

Condições:

- GPC/HPLC-150C WATERS/MILLIPORE
- Temperatura (°C): coluna/injetor/detector: 25
- Solvente: THF
- Volume de Injeção (μ l): 60

6.2 - Resultados/Comentários

Objetivando a interpretação da influência da estrutura molecular no comportamento viscoso de polímeros fundidos, usando como base o desenvolvimento/direcionamento do nosso estudo, as razões para os diferentes comportamentos verificados através do índice de fluidez comparativamente aos resultados do fluxo espiral em injeção e das curvas reológicas de viscosidade, estariam relacionadas às diferenças nas características de PM/DPM atribuídas, principalmente, às frações de macromoléculas de maiores pesos moleculares.

A resina SAN(1) apresenta uma fração de macromoléculas de maiores pesos moleculares maior que a resina SAN(2), indicando maior viscosidade do fundido e maior processabilidade que a resina SAN (2).

Este comportamento verificou-se quando a processabilidade foi avaliada através do fluxo espiral em injeção, tendo sido corroborado através das curvas de viscosidade/propriedades reológicas e, não observado quando a avaliação foi realizada através do índice de fluidez.

As limitações apresentadas pela avaliação da processabilidade através do índice de fluidez/MFI estariam relacionadas às baixas taxas de cisalhamento envolvidas, comparativamente às taxas de cisalhamento efetivamente envolvidas nos processos de transformação convencionais.

**7 -Conclusões finais**

O aparelho de determinação do índice de fluidez pode ser considerado como indispensável no laboratório de Controle de Qualidade de um transformador (comparação entre padrão e amostra x especificação de uma dada resina).

Devido aos efeitos reológicos que ocorrem na matriz do MFI (efeito de entrada e saída), e aos baixos valores de tensão e taxa de cisalhamento (abaixo das encontradas normalmente no processamento) ela não é indicada para a correta avaliação da processabilidade de polímeros com estrutura/morfologia diferentes.

Portanto, recomenda-se cautela ao analisar valores de MFI, principalmente, quando se compara tipos e fornecedores diferentes (possibilidade de diferenças estruturais e morfológicas).