

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS -
CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO ASSISTIDA POR COMPUTADOR

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARCOS AKIRA D'ÁVILA

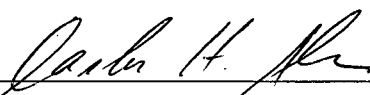
FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1997

PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS -
CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO ASSISTIDA POR COMPUTADOR

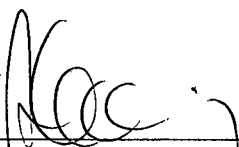
MARCOS AKIRA D'ÁVILA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

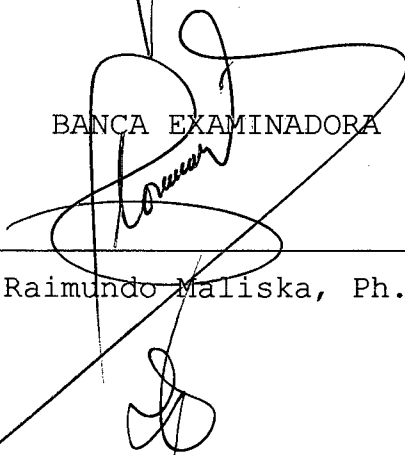


Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr.Eng. - ORIENTADOR



Prof. Abelardo A. de Queiroz, Ph.D - COORDENADOR DO CURSO

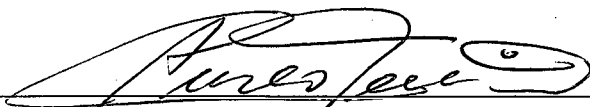
BANCA EXAMINADORA



Prof. Clóvis Raimundo Maliska, Ph.D - PRESIDENTE



Prof^a Rosario Elida Suman Bretas, Ph.D



Prof. Aureo Campos Ferreira, Ph.D

Agradecimentos:

- Ao professor Carlos Henrique Ahrens pela orientação e apoio durante todas as etapas do trabalho.

- À professora Rosario Elida Suman Bretas do DEMa-UFSCar por permitir o uso de equipamentos e pela ajuda indispensável para a realização do trabalho.

- Ao Vinícius pela ajuda na implementação do programa.

- Ao Humberto pelos ensaios de DSC.

- Ao Carlos pelos ensaios no reômetro ARES.

- Ao Giancarlo pelos ensaios no reômetro capilar.

- À CAPES pelo apoio financeiro.

- Aos amigos do CIMJECT pelo bom ambiente no trabalho e fora dele.

- Aos amigos Guilherme (Guigas), Marcos (Bocão), Adilson, Rico, Adriana, Thiago, Paulo, Mário, Scaff e Carla.

- À Juliana.

- A meus pais.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Considerações Gerais.....	01
1.2 - Objetivos do Trabalho.....	03
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1 - Comportamento Reológico dos Polímeros.....	05
2.1.1 - Fluido Newtoniano Generalizado.....	06
2.1.2 - Modelos de Viscosidade.....	12
2.2 - Características do Escoamento Durante o Processo de Injeção.....	15
2.3 - Cristalização de Polímeros.....	17
2.3.1 - Cinética de Cristalização Quiescente.....	18
2.3.2 - Cristalização Induzida por Fluxo.....	24
2.4 - Morfologia Desenvolvida em Peças Moldadas por Injeção.	26
2.5 - Simulação do Processo de Injeção.....	27
3 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROCESSO E PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAL E EXPERIMENTAL.....	33
3.1 - Formulação Matemática do Processo.....	33

3.1.1 - Simplificações para a Fase de Preenchimento.....	34
3.1.2 - Simplificações para a Fase de Resfriamento.....	40
3.1.3 - Condições Iniciais e de Contorno.....	40
3.1.4 - Manipulação das Equações.....	41
3.3 - Procedimento Computacional.....	43
3.3.1 - Discretização da Equação da Energia.....	43
3.3.2 - Procedimentos de Cálculo.....	47
3.4 - Procedimento Experimental.....	50
3.4.1 - Material.....	50
3.4.2 - Reometria.....	50
3.4.3 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	51
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 - Caracterização do Material.....	53
4.1.1- Reometria.....	53
4.1.2 - Cinética de Cristalização.....	56
4.1.2.1 - Equação de Nakamura.....	56
4.1.2.2 - Tempo de Indução.....	60
4.2 - Simulação.....	64
4.2.1 - Validação do Programa Computacional.....	64
4.2.2 - Fase de Preenchimento.....	69
4.2.3 - Comparação entre os Modelos de Lei das Potências e Cross Modificado.....	80
4.2.4 - Fase de Resfriamento.....	91
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
5.1 - Conclusões.....	98

5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	100
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura	legenda	página
2.1 -	gráfico da dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento um polímero.....	11
2.2 -	esquema do escoamento na região da frente de fluxo (fluxo em fonte).....	18
2.3 -	Esquema da estrutura de um monocristal polimérico.....	19
2.4 -	Esquema da estrutura esferulítica de um polímero semicristalino.....	21
2.5 -	gráfico de taxa de cristalização versus temperatura...	22
3.1 -	geometria considerada no trabalho.....	39
3.2 -	volume de controle da equação discretizada.....	49
4.1 -	gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas. Modelo de lei das potências.....	60
4.2 -	gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas. Modelo de Cross modificado.....	61
4.3 -	gráfico de $\ln(-\ln(1-\theta))$ em função de $\ln(t)$ para diferentes temperaturas.....	63
4.4 -	Gráfico para determinação dos parâmetros da equação de Hoffmann-Lauritzen.....	65
4.5 -	gráfico de $\log(t_1)$ versus $\log(T_m^0 - T)$	67
4.6 -	gráfico de tempo de indução não-isotérmico versus taxa de resfriamento.....	68

4.7 - gráfico de cristalinidade relativa versus temperatura em diferentes taxas de resfriamento.....	69
4.8 - Perfis de temperatura para diferentes posições na direção x.....	72
4.9 - Perfis de velocidade para diferentes posições na direção x.....	72
4.10 - Gráfico de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes coeficientes de convecção.....	75
4.11 - Isotermas para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$	77
4.12 - Isotermas para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$	77
4.13 - Isotermas para $Q = 25\text{cm}^3/\text{s}$	78
4.14 - Isotermas para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$	78
4.15 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes vazões.....	79
4.16 - Gráfico de taxa de cisalhamento versus espessura para diferentes vazões.....	80
4.17 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento.....	81
4.18 - Gráfico de velocidade versus espessura para diferentes vazões.....	82
4.19 - Gráfico de velocidade versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento.....	83
4.20 - Gráfico de taxa de cisalhamento versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento.....	84
4.21 - Gráfico de viscosidade versus espessura para	

diferentes posições na direção do escoamento.....	85
4.22 - Gráfico da pressão versus posição na direção do escoamento para diferentes vazões.....	86
4.23 - Gráfico de viscosidade versus espessura para os modelos de lei das potências e Cross modificado para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$	88
4.24 - Gráfico de viscosidade versus espessura para os modelos de lei das potências e Cross modificado para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$	88
4.25 - Gráfico de viscosidade versus espessura para os modelos de lei das potências e Cross modificado para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$	89
4.26 - Gráfico de temperatura versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$	90
4.27 - Gráfico de temperatura versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$	90
4.28 - Gráfico de temperatura versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$	91
4.29 - Gráfico da taxa de cisalhamento versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$	92
4.30 - Gráfico da taxa de cisalhamento versus espessura para	

	os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q= 50\text{cm}^3/\text{s}$	93
4.31 -	Gráfico da taxa de cisalhamento versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q=100\text{cm}^3/\text{s}$	93
4.32 -	Gráfico de velocidade versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$	94
4.33 -	Gráfico de velocidade versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$	95
4.34 -	Gráfico de velocidade versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$	95
4.35 -	Gráfico de pressão versus comprimento para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$	96
4.36 -	Gráfico de pressão versus comprimento para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$	97
4.37 -	Gráfico de pressão versus comprimento para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$	97
4.38 -	Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes tempos de resfriamento.....	99
4.39 -	Gráfico de cristalinidade relativa versus espessura	

para diferentes tempos de resfriamento.....	99
4.40 - Gráfico de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes posições na direção x.....	101
4.41 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes posições na direção x.....	101
4.42 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t = 0.72s$ (instante em que o molde preencheu).....	102
4.43 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t = 5.72s$	103
4.44 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t = 10.72s$	103
4.45 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t = 15.72s$	104

LISTA DE TABELAS

Tabela	legenda	página
4.1 -	Valores de taxa de cisalhamento e viscosidade obtidos experimentalmente em diferentes temperaturas.....	59
4.2 -	Valores obtidos dos parâmetros da equação de Avrami.....	63
4.3 -	Valores experimentais utilizados na análise de Hoffmann-Lauritzen.....	64
4.4 -	Resultados experimentais dos tempos de indução isotérmico em diferentes temperaturas.....	66

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - constante
- A_i - coeficientes da equação discretizada
- B - constante
- B - coeficiente da equação discretizada
- C_v - calor específico a volume constante
- C_p - calor específico a pressão constante
- f - fator de correção
- h - espessura do molde
- \dot{H} - taxa de aumento de temperatura devido à cristalização
- \bar{I} - tensor identidade
- k - constante de taxa
- k - condutividade térmica
- K(T) - parâmetro de taxa
- K_g - expoente de nucleação
- L - comprimento do molde
- m - constante
- m - consistência
- n - índice de lei das potências
- n - índice de Avrami
- p - pressão
- \vec{q} - vetor fluxo de calor
- R - constante dos gases
- S - termo fonte
- S_f - fluidez

- t - tempo
 t_i - tempo de indução isotérmico
 t_I - tempo de indução não-isotérmico
 t_m - constante
 $t_{1/2}$ - tempo de meia-cristalização
 $\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_0$ - fator que inclui os termos independentes da temperatura
 T - temperatura
 T_b - constante
 T_g - temperatura de transição vítrea
 T_m^0 - temperatura de fusão no equilíbrio
 U^* - energia de ativação para o transporte de unidades cristalinas
 \vec{v} - vetor velocidade
 w - largura do molde
 X_∞ - grau de cristalinidade máximo do polímero

 $\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento
 $\bar{\dot{\gamma}}$ - tensor taxa de deformação
 η - viscosidade de cisalhamento
 η_0 - viscosidade limite
 μ - viscosidade newtoniana
 θ - cristalinidade relativa
 ρ - densidade
 $\bar{\sigma}$ - tensor tensão

$\bar{\tau}$ - tensor tensão viscoso

RESUMO

Compreender os fenômenos que ocorrem durante o processo de moldagem por injeção é de fundamental importância para que se produzam peças de plástico com as propriedades requisitadas no projeto. Contudo, através de sistemas CAD/CAE disponíveis no mercado, fenômenos importantes como a cristalização não são levados em consideração nos modelos matemáticos para os polímeros semicristalinos.

Tendo em vista essa limitação, este trabalho concentrou-se no estudo do processo de injeção de um termoplástico semicristalino, onde foi realizada a simulação das fases de preenchimento e resfriamento através da implementação de um programa computacional que considera a cinética de cristalização. Os parâmetros do modelo de cinética de cristalização quiescente foram determinados experimentalmente a fim de se utilizar esses valores na simulação, e mostrar as limitações desse modelo. Através da determinação experimental de modelos de viscosidade foi possível, pela simulação, mostrar a influência dos modelos nos resultados. Adicionalmente, o trabalho apresenta os resultados obtidos pela simulação para os campos de temperatura, pressão, velocidade, taxa de cisalhamento, viscosidade e cristalinidade em diferentes condições de processamento, bem como conclusões sobre o potencial do *software* desenvolvido e suas limitações.

ABSTRACT

Understanding the phenomena that occur during the injection molding process is of fundamental importance for the production of plastic parts with demanded properties in the project. However, using commercial CAD/CAE systems important phenomena like the crystallization are not taken in consideration in the mathematical model for semicrystalline polymers.

Considering these limitations, this work has concentrated in the study of injection molding process of a semicrystalline thermoplastic, where the simulation of the filling and cooling phases was done through the development of a computational program which consider the material crystallization kinetics. The parameters of the quiescent crystallization kinetics model were obtained experimentally with the purpose to use these values in the simulation, and to show the limitations of this model. With the experimental acquisition of viscosity models parameters it was shown, by the simulation, the influence of the model in the results. In addition, the work shows the results obtained by the simulation for the values of temperature, pressure, velocity, shear rate, viscosity, and crystallinity, as well as conclusions about the software capability and its limitations.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

Atualmente é nítido o crescente uso industrial dos polímeros*. Isso ocorre devido à grande versatilidade desses materiais, onde aplicações são observadas em componentes automotivos, produtos hospitalares, embalagens de alimentos, componentes ópticos e eletrônicos, etc.. Para que seja possível utilizar um polímero, este deve passar por um processo de transformação ou processamento, ou seja, o polímero deve ser conformado em uma forma específica para garantir a sua aplicabilidade.

Os tipos de processamento ou moldagem mais usuais são extrusão, injeção, sopro, compressão e termoformagem. Dentre essas técnicas destaca-se a moldagem por injeção devido à sua grande versatilidade e conseqüentemente, grande aplicabilidade. Porém, quando o polímero passa por um processo de transformação, suas propriedades finais são influenciadas pelas condições de processamento. Assim, o processamento é fator determinante para as propriedades finais da peça. Portanto, a necessidade de estudar o processo de injeção é fundamental para compreender os efeitos do processamento nas propriedades finais da peça

* Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos (amorfos e semicristalinos), termofixos e elastômeros. Neste trabalho será considerado os termoplásticos. A definição dessas classes pode ser encontrada no trabalho de Dihlmann[1]

moldada. No caso do projeto de moldes de injeção, o domínio do processo mostra-se de grande importância devido ao alto custo dos moldes de injeção, onde uma falha no projeto pode acarretar em um aumento excessivo no custo final de fabricação do molde.

Basicamente, processo de injeção consiste em forçar o polímero para dentro de uma cavidade após este ter sido fundido e homogeneizado. Neste processo ocorrem três fases: preenchimento, empacotamento e resfriamento. A fase de preenchimento ocorre quando o material, devido à aplicação de pressão, escoar dentro da cavidade até preenchê-la. A fase de empacotamento consiste na adição de mais material na cavidade para compensar o encolhimento que ocorre devido ao resfriamento da massa dentro da cavidade. O resfriamento se dá desde o início do preenchimento até a abertura do molde*.

A forma como o polímero resfria dentro da cavidade é muito importante devido aos efeitos de orientação molecular na peça e preenchimento do molde. Para polímeros semicristalinos essa fase é essencial devido ao processo de cristalização[†] que se dá de forma não isotérmica, ocasionando diferentes taxas de cristalização para cada posição na peça. Devido à influência do grau de cristalinidade nas propriedades finais da peça moldada, é de grande interesse tecnológico a simulação do processo de cristalização na moldagem por injeção de forma a se prever o

* Uma descrição mais detalhada sobre o processo de injeção pode ser encontrada em livros sobre processamento de polímeros[2,3] e no trabalho de Dihlmann[1].

† O fenômeno de cristalização de polímeros será visto no capítulo 2 deste trabalho.

desenvolvimento da cristalinidade na peça, que está associado ao encolhimento diferencial e empenamento das peças injetadas[4].

Hoje têm-se disponível no mercado sistemas CAD/CAE para auxílio ao projeto de moldes de injeção. Porém, esses sistemas comerciais ainda apresentam limitações inerentes às hipóteses simplificativas em relação ao modelo matemático, ao modelo geométrico e às equações constitutivas[5]. Assim, verifica-se a necessidade de simular o processo com modelos matemáticos que expressem situações mais próximas possíveis da realidade.

Uma das limitações desses sistemas consiste na não utilização de um modelo que descreva a cinética de cristalização do polímero dentro da cavidade. Como será visto adiante, existem poucos trabalhos publicados sobre a simulação do processo de injeção com modelos de cinética de cristalização. Assim, este trabalho concentrou-se na simulação do processo de injeção de um polímero semicristalino, onde os parâmetros dos modelos de viscosidade e cinética de cristalização foram obtidos experimentalmente.

1.2 - Objetivos do Trabalho

Dentro do que foi apresentado na seção 1.1, este trabalho teve como objetivos:

- Desenvolver um programa computacional capaz de simular as fases de preenchimento e resfriamento de um polímero

semicristalino em geometria simples, utilizando na formulação matemática do processo um modelo de cinética de cristalização.

- Obter, através de experimentos, os parâmetros de modelos de viscosidade e cinética de cristalização para serem utilizados na simulação.

- Determinar, pela simulação das fases de preenchimento e resfriamento os campos de temperatura, pressão, velocidade, taxa de cisalhamento, viscosidade e cristalinidade em diferentes condições de processamento.

- Verificar a influência da cristalização no desenvolvimento do campo de temperatura.

- Verificar a influência dos modelos de viscosidade utilizados nos resultados da simulação da fase de preenchimento.

- Mostrar limitações do modelo de cinética de cristalização utilizado através dos resultados experimentais.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Comportamento Reológico dos Polímeros

Quando um polímero é submetido a um escoamento este apresenta características que fogem do comportamento reológico* de fluidos newtonianos. O conhecimento dessas características é fundamental para compreender certos fenômenos que ocorrem durante o preenchimento das cavidades de um molde no processo de injeção.

Todos os fluidos poliméricos exibem comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam características de sólido e líquido no escoamento, o que lhes atribui o efeito de recuperação elástica uma vez cessada a deformação[6]. No estudo do processo de injeção, os efeitos viscoelásticos são geralmente desprezados[7-10] devido à complexidade dos modelos que descrevem este comportamento.

Um dos aspectos mais importantes do comportamento não-newtoniano dos polímeros é a não linearidade entre a tensão e a deformação, ou seja, a viscosidade de um fluido não-newtoniano não é constante, mas dependente da história cinemática do fluido[6]. Outra característica está relacionada à presença de diferenças entre tensões normais em escoamentos cisalhantes, o que não é observado em fluidos newtonianos. No processo de

* Reologia, segundo E. C. Bingham (1929), é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria[6]

injeção os efeitos de tensões normais no escoamento cisalhante são pequenos quando comparados às tensões de cisalhamento, sendo usual desprezar estes efeitos no modelamento matemático do processo[12].

O tipo de escoamento predominante durante o processo de injeção é o cisalhante[12,13], porém, é observado escoamento elongacional na região próxima à frente de fluxo onde ocorre o fluxo em fonte ou em chafariz* (*fountain-flow*) [14,7]. Em processos de transformação como extrusão de filmes tubulares e moldagem por sopro também são observados escoamentos elongacionais[12]. Sobre as características gerais do escoamento elongacional pode-se encontrar, com bastante detalhe no livro de Bird, Armstrong e Hassager[13].

Em muitos trabalhos sobre simulação do processo de injeção[7-10,15,16], assim como no software comercial MOLDFLOW[5], considera-se o polímero como um fluido newtoniano generalizado através da utilização da equação constitutiva do fluido newtoniano generalizado. Neste trabalho também foi feita esta consideração. Assim, na seção subsequente será apresentada uma descrição desta equação.

2.1.1 - Fluido Newtoniano Generalizado

A equação constitutiva do fluido newtoniano generalizado (GNF) é resultado de uma pequena modificação na equação

*As características do fluxo em chafariz será discutido na seção 2.2

constitutiva do fluido newtoniano. Como tal equação incorpora a idéia de uma viscosidade dependente da taxa de cisalhamento, não é possível, portanto, descrever efeitos de tensões normais ou efeitos elásticos. Porém, a equação constitutiva é relativamente simples e inúmeros problemas podem ser resolvidos utilizando este modelo[13].

Para apresentar a equação constitutiva do fluido newtoniano generalizado deve-se definir as tensões que agem em um elemento de fluido. O estado de tensões de um elemento de fluido pode ser descrito pelo tensor tensão $\bar{\sigma}$, que possui nove componentes σ_{ij} [12]:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Como o tensor tensão é simétrico, ou seja, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ e, portanto, o estado de tensões de um elemento de fluido pode ser descrito conhecendo-se seis componentes do tensor tensão[13].

As tensões que agem num elemento de fluido podem ser consideradas como a soma de uma pressão hidrostática p , que age no elemento, e uma tensão extra[12]. A pressão hidrostática contribui para as tensões normais, mas não para as tensões cisalhantes. Definindo o tensor tensão extra ou tensor tensão viscoso $\bar{\tau}$ com componentes τ_{ij} , têm-se a relação de $\bar{\tau}$ com $\bar{\sigma}$:

$$\bar{\sigma} = p\bar{I} + \bar{\tau} \quad (2.2)$$

onde \bar{I} é o tensor identidade definido por:

$$\bar{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Tendo definido o estado de tensões que age num elemento de fluido pode-se agora apresentar a equação do GNF.

Considerando que v_i são as componentes do vetor velocidade, x_i indica a posição, e o subscrito indica a direção dos eixos coordenados, para o caso de um escoamento cisalhante simples onde $v_1 = v_1(x_2)$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$ tem-se, para um fluido newtoniano

$$\tau_{21} = -\mu \frac{dv_1}{dx_2} \quad (2.4)$$

onde μ é a viscosidade absoluta e, para fluidos newtonianos, é constante para uma dada temperatura, pressão e composição química. Para um fluido newtoniano generalizado, tem-se

$$\tau_{21} = -\eta \frac{dv_1}{dx_2} \quad (2.5)$$

onde η , conhecida por viscosidade de cisalhamento ou simplesmente viscosidade, é função de $\left| \frac{dv_1}{dx_2} \right|$ ou $\dot{\gamma}$, conhecida por taxa de cisalhamento.

Generalizando para um escoamento arbitrário de um fluido newtoniano incompressível e um GNF incompressível, para qualquer campo de escoamento $\vec{v} = \vec{v}(x_1, x_2, x_3, t)$ tem-se para fluido newtoniano,

$$\bar{\tau} = -\mu \bar{\dot{\gamma}} \quad (2.6)$$

Para o GNF tem-se

$$\bar{\tau} = -\eta \bar{\dot{\gamma}} \quad (2.7)$$

onde η é função do segundo invariante do tensor taxa de deformação $\bar{\dot{\gamma}}$, dado por

$$II = \sum_i \sum_j \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ji} \quad (2.8)$$

e

$$\bar{\dot{\gamma}} = \bar{\nabla} \vec{v} + \bar{\nabla} \vec{v}^T \quad (2.9)$$

onde o sobrescrito T indica a matriz transposta do tensor gradiente de velocidade.

A magnitude do tensor taxa de deformação é a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{II}} \quad (2.10)$$

Para problemas industriais, a propriedade mais importante de fluidos macromoleculares é a viscosidade não-newtoniana [6,12,13]. Como para alguns fluidos a viscosidade pode mudar por um fator de 10, 100 ou mesmo 1000, é evidente que esta grande variação não pode ser ignorada no caso de processamento de polímeros [13].

A dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento dos polímeros apresenta, na maioria dos casos, uma relação em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Este efeito é conhecido por pseudoplasticidade e o fluido é chamado de pseudoplástico. Uma curva típica é mostrada na figura 2.1.

A baixas taxas de cisalhamento a tensão de cisalhamento é proporcional a $\dot{\gamma}$ e a viscosidade aproxima-se de um valor constante η_0 , conhecido como viscosidade limite ou newtoniana. Em taxas de cisalhamento maiores a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. A curva da figura 2.1 mostra uma região pronunciadamente linear para taxas de cisalhamento altas. A inclinação desta seção linear (n-1), ou região de lei das potências (power-law), é verificada experimentalmente, estando os valores, normalmente, entre -0,4 a -0,9 para líquidos poliméricos típicos [13]. Em taxas de cisalhamento muito altas a

viscosidade pode novamente se tornar independente de $\dot{\gamma}$ e aproximar-se de η_{∞} (viscosidade em $\dot{\gamma}=\infty$). Para soluções concentradas e polímeros fundidos η_{∞} não é usualmente mensurável, pois a degradação torna-se um problema sério antes que valores de $\dot{\gamma}$ suficientemente altos possam ser obtidos[13].

Segundo Tanner[6], uma interpretação física para o fenômeno da dependência da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento pode ser obtida considerando-se que, com o aumento da taxa de cisalhamento as moléculas são progressivamente alinhadas, ao contrário do estado emaranhado que ocorre quando o fluido está em repouso.

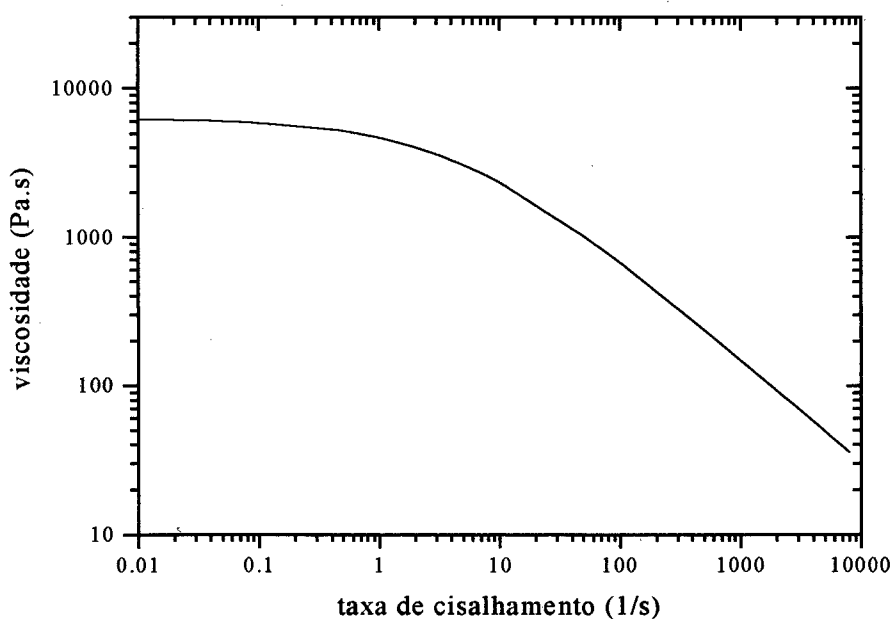


Figura 2.1 - Gráfico da dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento um polímero.

2.1.2 - Modelos de Viscosidade

Para avaliar a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, diversos modelos empíricos foram propostos. Uma descrição desses modelos pode ser encontrada, por exemplo, em [3,12,13].

Os parâmetros dos modelos podem ser obtidos a partir da curva viscosidade versus taxa de cisalhamento, determinada experimentalmente. Para altas taxas de cisalhamento (região de lei das potências) utiliza-se um reômetro capilar. Para baixas taxas de cisalhamento usualmente é utilizado reômetros do tipo cone-placa ou de placas paralelas. O princípio de funcionamento desses equipamentos pode ser encontrado em [17,18].

O modelo de lei das potências (*power law*) é um dos modelos de viscosidade mais utilizados [13]. Este modelo consegue descrever a região linear de queda da viscosidade que ocorre em altas taxas de cisalhamento. Esta região é importante para descrever o escoamento encontrado em processamento de polímeros, pois, durante o processamento, são encontrados altos valores de taxa de cisalhamento. Além disso, sua larga utilização deve-se à simplicidade do modelo e a facilidade de se obter dados experimentais [13]. Esse modelo é expresso por:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.11)$$

onde m é conhecido por consistência, que é constante com unidade $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, e n é uma constante adimensional.

Pode-se observar que quando $n=1$, a equação vale para fluidos newtonianos e portanto, $\eta = m = \mu$.

Como a moldagem por injeção está associada a elevadas taxas de cisalhamento, poderia se pensar neste modelo como sendo adequado à descrição do comportamento do material neste processo. Contudo, no escoamento de polímeros fundidos, a taxa de cisalhamento varia entre zero e um valor máximo, de valor elevado, obrigando a encarar a utilização do modelo de lei das potências com algumas reservas, pois na região de baixas taxas de cisalhamento o modelo não prevê a região de viscosidade constante. O que pode-se fazer para considerar, de forma aproximada, a região de viscosidade constante é determinar, na curva viscosidade versus taxa de cisalhamento, o valor da taxa de cisalhamento x na qual a viscosidade passa a ser constante, ou seja:

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{para } \dot{\gamma} > x \quad (2.12)$$

$$\eta = \eta_0 \quad \text{para } \dot{\gamma} < x$$

Existem modelos empíricos de viscosidade que conseguem descrever a região de baixas taxas de cisalhamento, além da região de altas taxas, como o modelo de Cross modificado. Este modelo pode ser descrito como:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-m}} \quad (2.13)$$

onde η_0 é a viscosidade newtoniana, τ^* e m são constantes.

Segundo Brito[7], a utilização de um modelo de lei das potências considerando a viscosidade limite conduz, na simulação do preenchimento de cavidades no processo de injeção, a resultados semelhantes quando comparado aos modelos que consideram a faixa de viscosidade newtoniana, como o modelo de Cross.

A dependência da viscosidade com a temperatura é dada por uma relação de Arrhenius[3,13]. Assim, têm-se para o modelo de lei das potências,

$$\eta = m(T)\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.14)$$

e

$$m(T) = B \exp\left(\frac{T_b}{T}\right) \quad (2.15)$$

onde B e T_b são constantes e T é a temperatura.

Para o modelo de Cross, tem-se

$$\eta = \frac{\eta_0(T)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T)\dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-m}} \quad (2.16)$$

e

$$\eta_0(T) = B \exp\left(\frac{T_b}{T}\right) \quad (2.17)$$

2.2 - Características do Escoamento Durante o Processo de Injeção

O escoamento do polímero durante o processo de injeção ocorre quando uma pressão é exercida no material, forçando-o para dentro da cavidade. Como os polímeros apresentam altas viscosidades, o escoamento desenvolvido é laminar, com número de Reynolds* (Re) muito baixo, na ordem de 10^{-3} [19]. Durante o processo de injeção ocorre também transferência de calor com número de Peclet† (Pe) na ordem de 10^3 ($Pe \gg 1$) caracterizando a formação de uma camada fria de pequena espessura próxima às paredes do molde, com uma região central de temperaturas elevadas[19]. Além dos efeitos de convecção, devido ao campo de velocidades, e aos efeitos de condução devido à troca de calor do fundido quente pelas paredes do molde (que está em temperaturas bem inferiores à do fundido), ocorre o efeito de dissipação viscosa devido ao atrito interno do fluido e, no caso de polímeros semicristalinos, deve-se considerar uma taxa de aumento de temperatura devido à cristalização.

* O número de Reynolds é definido por:

$Re = \rho U b / \eta$, onde ρ é a densidade, U é a velocidade média, b é a espessura do canal e η é a viscosidade

† O número de Peclet é definido por:

$Pe = U b / \alpha$, onde U é a velocidade média, b é a espessura do canal e α é a difusividade térmica ($k/\rho C_p$); k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e C_p é o calor específico.

Durante a fase de preenchimento pode-se observar duas regiões distintas[3]. A primeira consiste na região plenamente desenvolvida, onde pode-se considerar o polímero como escoando em um estado quase estacionário, ou seja, os efeitos inerciais são muito pequenos. Nesta região o escoamento desenvolvido é essencialmente cisalhante. A segunda região consiste nas vizinhanças da frente de fluxo, onde é observado o fluxo em chafariz ("fountain-flow"). No fluxo em fonte, o elemento de fluido desacelera e adquire uma velocidade transversal, sendo levado portanto, em direção às paredes, como pode-se observar na figura 2.2. Nesta região o escoamento desenvolvido é essencialmente elongacional[20,21].

A região plenamente desenvolvida determina o tempo de preenchimento e a orientação molecular na região central da peça, enquanto que a região da frente de fluxo determina as propriedades na superfície da peça[3].

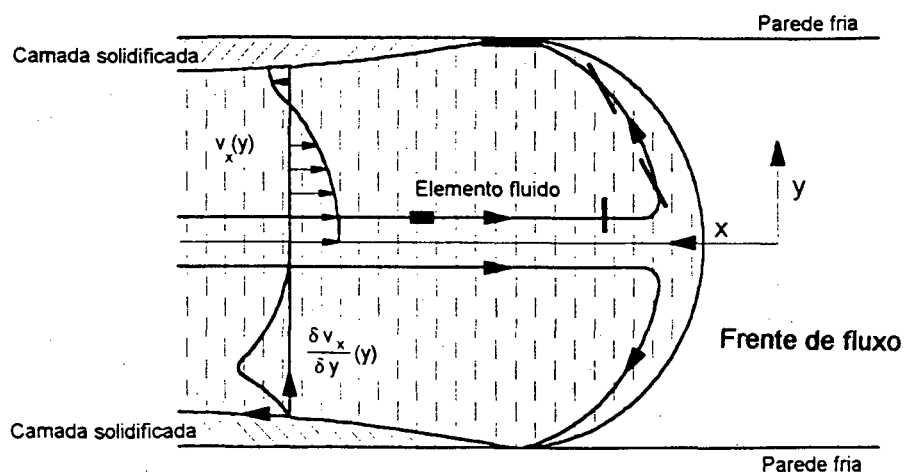


Figura 2.2- Esquema do escoamento na região da frente de fluxo
(fluxo em chafariz)

Durante a fase de empacotamento, ocorre a compressão do polímero dentro da cavidade. Assim, durante esta fase o escoamento é compressível. A dependência da viscosidade com a pressão nesta etapa do processo é bastante significativa[22]

2.3 - Cristalização de Polímeros

Grande parte dos polímeros utilizados em aplicações industriais cristalizam-se quando resfriados a partir do fundido ou a partir do aquecimento do polímero, quando este sofre algum choque térmico. A forma como os polímeros cristalizam é de fundamental importância, pois as propriedades mecânicas, ópticas e elétricas do material estão intimamente relacionadas com a morfologia e o grau de cristalinidade desenvolvidos na cristalização[23]. A cristalização dos polímeros ocorre numa faixa entre a temperatura de transição vítrea T_g e a temperatura de fusão cristalina T_m [24].

Todos os polímeros cristalizáveis utilizados em aplicações de engenharia são policristalinos, ou seja, são formados a partir de uma grande quantidade de pequenas regiões cristalinas conhecidas como monocristal polimérico[3].

Estes monocristais apresentam uma estrutura lamelar de pequena espessura. O aspecto mais importante dos monocristais está no fato de que as cadeias do polímero estão dobradas e orientadas perpendicularmente à superfície, como pode ser visto na figura 2.3.

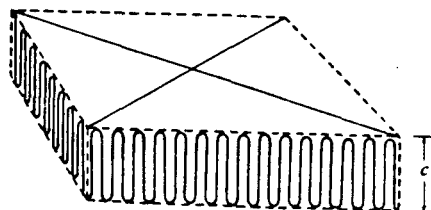


Figura 2.3 - Esquema da estrutura de um monocristal polimérico.

A forma termodinamicamente estável do monocristal polimérico corresponde aos cristais de cadeias estendidas obtidos por cristalização sob alta pressão. Portanto, os monocristais poliméricos de estrutura lamelar com cadeias dobradas são metaestáveis [25]. Existem outros aspectos interessantes dos monocristais poliméricos que fogem do escopo deste trabalho e que podem ser encontrados na literatura, como por exemplo [26, 27].

Nas seções subsequentes serão tratados o desenvolvimento da morfologia e cinética de cristalização dos polímeros a partir do fundido e portanto, serão discutidos os aspectos dos policristais.

2.3.1 - Cinética de Cristalização Quiescente

Os polímeros cristalizados em condições quiescentes, ou termicamente induzidos, exibem essencialmente uma morfologia característica onde os cristais estão orientados numa direção

radial em relação ao centro[28]. Essas estruturas são conhecidas como esferulitos.

Os esferulitos possuem tamanho relativamente grande (50-1000 μm) e quando observados em um microscópio óptico de luz polarizada, estes apresentam-se de forma circular com um padrão de cruz de Malta (ver fig.2.4). Este padrão sugere que as cadeias estão localizadas em simetria esférica nos esferulitos[27].

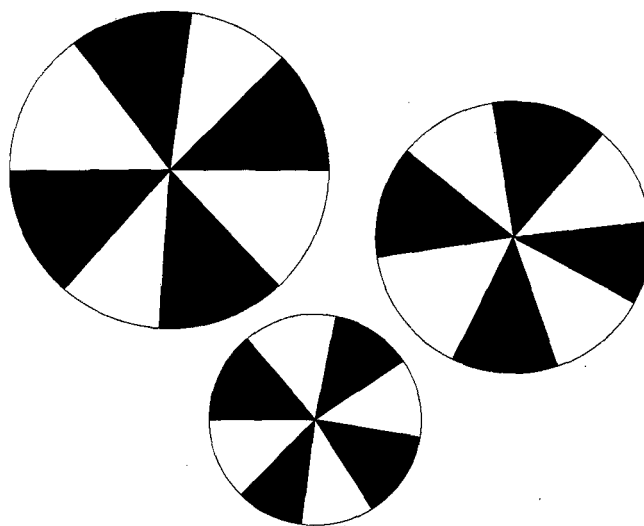


Figura 2.4 - Esquema da estrutura esferulítica de um polímero semicristalino.

Para ser possível a cristalização dos polímeros em condições quiescentes, eles devem ser levados ao estado superresfriado, ou seja, levados à uma temperatura abaixo de T_m . A taxa de cristalização em polímeros depende de dois fenômenos: nucleação e crescimento de cristal, que por sua vez depende da temperatura de cristalização. Taxas de nucleação são altas em

baixas temperaturas de cristalização onde as cadeias são caracterizadas por baixos níveis de energia, formando esferulitos pequenos. Por outro lado, altas temperaturas de cristalização favorecem altas taxas de crescimento de cristais devido à maior mobilidade das cadeias, formando esferulitos de tamanho grande[4]. Portanto, é esperado que a taxa de cristalização apresente um valor máximo para alguma temperatura de cristalização, onde a combinação das taxas de nucleação e crescimento favoreça uma máxima eficiência na cristalização (ver figura 2.5). Assim, para descrever as taxas de cristalização nos polímeros, que depende do grau de superresfriamento, são necessários modelos de cinética de cristalização.

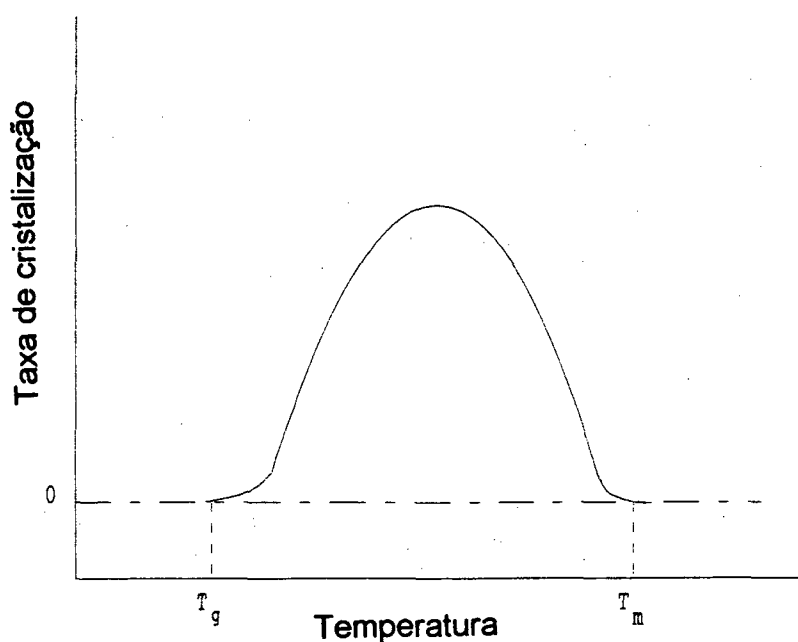


Figura 2.5 - Gráfico de taxa de cristalização versus temperatura.

A equação que descreve a cinética de cristalização quiescente isotérmica é conhecida como equação de Avrami e possui a seguinte forma[26,27]:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.18)$$

$\theta(t)$ é a cristalinidade relativa dada por $\frac{X(t)}{X(\infty)}$, onde $X(t)$ é o grau de cristalinidade que depende do tempo e $X(\infty)$ é o máximo grau de cristalinidade obtido pelo polímero, k é uma constante que está relacionada à velocidade de nucleação e crescimento da fase cristalina e n é conhecido como índice de Avrami e expressa o tipo de nucleação e morfologia desenvolvidos na cristalização.

Apesar da teoria da cinética de cristalização isotérmica estar bem desenvolvida, os polímeros, durante o processamento, são submetidos a um resfriamento não isotérmico. Observa-se que os modelos atuais ainda não são plenamente satisfatórios para descrever o processo de cristalização durante o processamento, devido principalmente ao caráter empírico dos modelos e às limitações experimentais, onde as técnicas disponíveis como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) não permitem o estudo da cristalização em taxas de resfriamento próximas às obtidas durante o processamento[4,8].

Patel e Spruiell[29] fizeram um estudo comparativo entre modelos de cinética de cristalização não-isotérmica e chegaram a conclusão de que, apesar de possuir algumas limitações, o modelo

de Nakamura[30] de cristalização quiescente não-isotérmica é o mais adequado para ser utilizado em simulação de processamento de polímeros. Chan e Isayev[31] obtiveram, numa simulação do resfriamento de uma placa de polietilenotereftalato (PET) sofrendo choque térmico em banho de água e silicone, uma boa concordância dos valores de cristalinidade relativa ao longo da espessura da placa em relação aos valores obtidos experimentalmente, apesar das limitações inerentes do modelo de Nakamura.

O modelo de Nakamura consiste numa generalização do modelo de cristalização isotérmica de Avrami, sendo expresso por

$$\theta(t) = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t K(T)dt\right)^n\right] \quad (2.19)$$

onde $\theta(t)$ é cristalinidade relativa, $K(T)$ é um parâmetro de taxa que depende da temperatura e n é o índice de Avrami.

A equação (2.19) foi desenvolvida assumindo que o número de sítios de nucleação é independente da temperatura, e que todos os sítios são ativados simultaneamente[29,30].

A dependência de $K(T)$ com a temperatura pode ser obtida pela expressão[29,31]

$$K(T) = (\ln 2)^{1/n} \left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) \quad (2.20)$$

onde n é o índice de Avrami e $\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)$ é o inverso do tempo de meia cristalização.

O valor de $\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)$ pode ser obtido pela expressão de Hoffman-Lauritzen[25,29,31]:

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_0 \exp\left(-\frac{U^* / R}{T - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T f}\right) \quad (2.21)$$

onde $\Delta T = T_m^0 - T$, $f = \frac{2T}{T + T_m^0}$, que é um fator de correção, $\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_0$

é um fator que inclui os termos independentes da temperatura, T_m^0 é a temperatura de fusão no equilíbrio, U^* é a energia de ativação para o transporte de unidades cristalinas, R é a constante dos gases, K_g é um expoente de nucleação e $T_\infty = T_g - 30K$.

O modelo de Nakamura não leva em conta o tempo de indução para nucleação. Para determinar o tempo de indução para cristalização quiescente, o método de Sifleet [31,32] pode ser utilizado. O tempo de indução não-isotérmico pode ser obtido pela soma de tempos de indução isotérmico de acordo com

$$\int_0^{t_I} \frac{dt}{t_i(T)} = 1 \quad (2.22)$$

onde t_i é o tempo de indução isotérmico e t_I , o tempo de indução não-isotérmico. Para cristalização a partir do fundido, o tempo de indução isotérmico pode ser obtido a partir da expressão de Godovsky e Slonimsky[31,32], dada por

$$t_i = t_m (T_m^0 - T)^{-a} \quad (2.23)$$

onde t_m e a são constantes independentes da temperatura.

Os parâmetros para se determinar os modelos que descrevem a cinética de cristalização não-isotérmica podem ser obtidos experimentalmente através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os detalhes sobre o funcionamento deste equipamento podem ser encontrados em[23]. A metodologia para se determinar os parâmetros do modelo de Nakamura assim como os tempos de indução pode ser encontrado nos artigos de Chan e Isayev[31] e Patel e Spruiell[29].

2.3.2 - Cristalização Induzida por Fluxo

A cristalização induzida por fluxo ocorre quando o polímero é induzido a cristalizar sob a aplicação de um campo de tensões,

ocorrendo um alinhamento das cadeias moleculares[27]. Os cristais formados apresentam estrutura lamelar e estão orientados numa direção preferencial[32,33]. Segundo Janeschitz-Kriegl e Eder[34], no processo de injeção a cristalização induzida por fluxo ocorre próxima às paredes do molde, onde são encontradas superfícies altamente orientadas que são consequência desse tipo de cristalização.

A teoria da cinética de cristalização induzida por fluxo foi desenvolvida recentemente por Janeschitz-Kriegl e seus colaboradores[33]. Esta teoria assume que situações de nucleação são criadas pelo fluxo. Entretanto, estes precursores da nucleação podem desaparecer, através de um processo de relaxação, após o término do fluxo. No entanto, se o fundido cisalhado for resfriado rapidamente, a cristalização induzida por fluxo irá ocorrer.

Apesar de sua importância, o efeito da cristalização induzida por fluxo foi desconsiderado no presente trabalho e portanto, não será apresentada a descrição do modelo. Os estudos de cristalização induzida por fluxo podem ser encontrados em[33,34]. É importante salientar que esta teoria é muito recente (década de 90) e portanto, as técnicas experimentais para descrever este fenômeno ainda não são as mais adequadas para fazer as medições. Muitos avanços ainda são necessários para descrever este mecanismo de cristalização com maior precisão[32].

2.4 - Morfologia Desenvolvida em Peças Moldadas por Injeção

O processo de injeção envolve simultaneamente o escoamento do polímero fundido na cavidade e a transferência de calor do fundido pelas paredes do molde. Esta situação leva a formação de uma morfologia complexa desenvolvida ao longo da espessura da peça.

O campo de tensões criado durante o escoamento do fundido dentro do molde provoca um alinhamento molecular do polímero. Porém, como as taxas de cisalhamento crescem do centro para as paredes, na direção da espessura, o alinhamento das moléculas será maior próximo às paredes do molde. Por outro lado, o contato do fundido com as paredes frias do molde determina a formação rápida de uma camada solidificada altamente orientada. Nas regiões mais próximas ao centro da peça, devido ao resfriamento lento e às baixas taxas de cisalhamento, o material é mantido a temperaturas elevadas durante mais tempo, o que permite maior relaxação do alinhamento molecular logo que cessa o fluxo. A conjugação desses dois fatores determina uma orientação molecular variável ao longo da espessura da peça[7]. No caso de polímeros semicristalinos, ocorre a formação de diferentes estruturas cristalinas, devido ao fato do polímero cristalizar em diferentes condições ao longo da espessura da peça.

A estrutura cristalina desenvolvida pelo polímero durante o processo é um dos principais fatores que determina as

propriedades finais da peça moldada[35-38]. Em geral, é considerado o desenvolvimento de três morfologias diferentes:

- a camada superficial ou pele ("skin-layer"), que consiste em cristais altamente orientados na direção do fluxo. O tipo de cristalização que ocorre nesta camada é a cristalização induzida por fluxo, devido às altas taxas de cisalhamento que ocorre nesta região[34], conforme já mencionado no item 2.3.2.

- a camada central, onde é desenvolvida uma estrutura esferulítica, formada em condições quiescentes. Esta estrutura é formada devido às baixas taxas de cisalhamento e menores taxas de resfriamento.

- Entre a camada central e a pele verifica-se uma camada intermediária onde a orientação aumenta do centro para a parede. Nesta camada é observada a formação de esferulitos orientados.

A espessura da camada superficial, o grau de orientação e o tamanho dos esferulitos variam de acordo com as condições de processamento[38], alterando as propriedades finais da peça[35].

2.5 - Simulação do Processo de Injeção

Quando se deseja simular os fenômenos que ocorrem durante o processo de injeção de termoplásticos, é necessário solucionar as equações da conservação da massa, quantidade de movimento e energia. Soluções analíticas que descrevem esses fenômenos geralmente não conseguem fazer uma descrição satisfatória devido

ao grande número de simplificações necessárias, distanciando o modelo matemático do problema físico, como por exemplo, a consideração do processo como sendo isotérmico[39]. Portanto, é necessário o uso de métodos numéricos e soluções via computador para se obter soluções satisfatórias que permitam resultados mais próximos da realidade.

A simulação do preenchimento de cavidades de geometria simples (retangular e circular) e espessura fina consistiram nos primeiros esforços para simular o processo de injeção. Estes trabalhos foram realizados principalmente durante a década de 70[19], onde o escoamento foi considerado como unidimensional e o avanço da frente de fluxo como sendo plano, utilizando o método das diferenças finitas para solucionar as equações.

No início da década de 80, Shen e Hieber[15] realizaram um estudo do preenchimento de cavidades de geometria planar arbitrária, utilizando a combinação do método dos elementos finitos, para simular o escoamento bidimensional, conjuntamente com o método das diferenças finitas, para simular a transferência de calor. Esses estudos levaram à concepção dos atuais sistemas CAD/CAE comerciais aplicados ao processo de injeção[5]. Mais recentemente Chiang, Hieber e Wang[10,40] estenderam a simulação de geometria planar arbitrária considerando a fase de empacotamento utilizando um modelo matemático unificado das fases de preenchimento e empacotamento. Esses modelos para geometria planar arbitrária desprezam o fluxo em fonte, a cinética de cristalização, e consideram o polímero como um fluido newtoniano generalizado.

Recentemente vem sendo dada atenção à simulação do processo de injeção dando ênfase às propriedades dos polímeros, com o objetivo de conseguir melhores informações sobre a morfologia e determinar tensões residuais, procurando prever a estrutura desenvolvida durante o processamento. Esse tipo de estudo possui como objetivo final obter informações sobre as propriedades finais da peça injetada, que é fortemente influenciada pelas condições de processamento, como visto na seção 3.4. Para conseguir os resultados desejados é necessário simular o processo levando em consideração o fluxo em fonte, a cinética de cristalização (para polímeros semicristalinos) e utilizar modelos viscoelásticos. O trabalho de Kamal e Lafleur[41,42] ilustra bem esta proposta de estudo, onde foi realizada uma simulação do processo de injeção capaz de prever as características do produto final, como tensões residuais e distribuição de cristalinidade. Neste trabalho foi considerado, para uma geometria retangular, a cinética de cristalização quiescente, a viscoelasticidade e o fluxo em fonte.

Com o objetivo de conseguir boa resolução da região da frente de fluxo, foram realizados trabalhos onde estudou-se em detalhe apenas a região da frente de fluxo e em condições idealizadas considerando o escoamento de um fluido newtoniano[20] e de lei das potências[21], ambos de forma isotérmica. Trabalhos subsequentes procuraram simular o fluxo em fonte levando em consideração a transferência de calor e considerando a viscoelasticidade do fluido[43,44,45]. Segundo Sato e Richardson[43] o uso de um modelo viscoelástico na

simulação do processo de injeção com fluxo em fonte permite prever a orientação molecular desenvolvida durante o processo para polímeros amorfos.

Apesar desses trabalhos considerarem a viscoelasticidade do polímero, estudos de simulação do processo de moldagem por injeção vem sendo realizados utilizando novos modelos viscoelásticos que permitem prever com maior exatidão as tensões residuais da peça injetada[46]. Estudos da fase de empacotamento utilizando modelos viscoelásticos podem ser vistos nos trabalhos de Nguyen[47], e Tanguy e Grygiel[48], onde é estudada a simulação desta fase de forma isotérmica.

Quanto ao estudo do processo de injeção de polímeros semicristalinos é de fundamental importância considerar a cinética de cristalização, pois a forma como o polímero se cristaliza ao longo da espessura da peça (que é da ordem de 1.0-3.0 mm) determina a formação de gradientes de cristalinidade e cristais de morfologia diferente na peça. Esses fatores são determinantes nas propriedades finais da peça, pois são responsáveis pelo encolhimento diferencial e empenamento da peça, além de afetar fortemente suas propriedades mecânicas e ópticas[4].

São poucos os trabalhos de simulação do processo de injeção de polímeros semicristalinos[4]. O trabalho de Lafleur e Kamal[41,42] não estuda em grande detalhe a cinética de cristalização quiescente considerada no modelo. Brito[7,49] propôs um método para determinar a camada superficial ("skin layer") baseando-se no conceito da temperatura de não fluxo

(temperatura na qual o polímero cessa o seu escoamento) em peças injetadas de polipropileno, porém não foi utilizado um modelo de cinética de cristalização.

Hsiung e Cakmak[9] fizeram um estudo de simulação das fases de preenchimento e resfriamento para determinar gradientes de cristalinidade desenvolvidos em polímeros de cinética de cristalização lenta. Foram considerados os modelos de Nakamura de cristalização quiescente não isotérmico e um modelo empírico para cristalização induzida pelo fluxo. No entanto, a dependência do parâmetro $K(T)$ no modelo de Nakamura foi baseado em relações empíricas. Neste trabalho, os gradientes de cristalinidade obtidos na simulação concordaram qualitativamente com os resultados experimentais.

Recentemente, Isayev et al.[8,32] desenvolveu um estudo do processo de injeção de polímeros semicristalinos considerando o preenchimento e o empacotamento. O modelo de cinética de cristalização quiescente utilizado foi o de Nakamura, onde o parâmetro $K(T)$ foi determinado utilizando a teoria de Hoffman-Lauritzen[25], seguindo o procedimento feito por Patel e Spruiell[29] nos estudos de cinética de cristalização de poliamidas. No trabalho de Isayev foi também considerada a cristalização induzida por fluxo utilizando o modelo de Janeschitz-Kriegl[33] na simulação. Com esse modelo os autores foram capazes de prever a transição da camada superficial orientada com o centro cristalizado de forma quiescente. Os resultados da simulação sobre o desenvolvimento da cristalinidade permitem observar as diferentes cinéticas de

cristalização que ocorrem de forma quiescente e induzida por fluxo.

A formulação matemática do processo utilizada neste trabalho, assim como o procedimento computacional utilizado para solucionar as equações consideradas neste trabalho será descrita no capítulo subsequente.

3 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROCESSO E PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAL E EXPERIMENTAL

3.1 - Formulação Matemática do Processo

A simulação do processo de injeção consiste basicamente em resolver simultaneamente as equações da conservação da massa, quantidade de movimento e energia. Em sua forma geral as equações podem ser expressas da seguinte maneira[3,7]:

- Equação da conservação da massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade, t o tempo, \vec{v} o vetor velocidade, e $\vec{\nabla}$ o operador Nabla.

- Equação da conservação da quantidade de movimento

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) = -[\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \vec{v}] - \vec{\nabla} p - [\vec{\nabla} \cdot \vec{\tau}] + \rho \vec{g} \quad (3.2)$$

onde p é a pressão, $\vec{\tau}$ é o tensor tensão viscoso e \vec{g} é o vetor aceleração gravitacional.

- Equação da energia

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) - \bar{\tau} : \vec{\nabla} \vec{v} + \dot{H} \quad (3.3)$$

onde C_v é o calor específico a volume constante, T é a temperatura, \vec{q} é o vetor fluxo de calor e \dot{H} é a taxa de aumento de temperatura devido à cristalização[8].

A seguir serão apresentadas as simplificações das equações (3.1) a (3.3) para as fases de preenchimento e resfriamento no que se refere às características gerais do escoamento, à equação constitutiva que relaciona tensão com taxa de deformação, e à geometria considerada neste trabalho.

3.1.1 - Simplificações Para a Fase de Preenchimento

Para aplicar as equações (3.1) a (3.3) na simulação da fase de preenchimento do processo de moldagem por injeção, algumas hipóteses simplificativas foram levadas em consideração, quais sejam[7]:

- o escoamento é laminar
- as forças gravitacionais são desprezíveis
- o fluido é incompressível
- o escoamento é quase estacionário

Esta última hipótese se deve ao fato do número de Reynolds característico do processo ser muito baixo, o que permite que os efeitos transiente e convectivo da equação da quantidade de movimento possam ser desprezados.

Com base nessas hipóteses, as equações (3.1) a (3.3) assumem a seguinte forma:

- Equação da conservação da massa

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.4)$$

- Equação da conservação da quantidade de movimento

$$0 = -\vec{\nabla} p - \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} \quad (3.5)$$

- Equação da energia

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} - \vec{\tau} : \vec{\nabla} \vec{v} + \dot{H} \quad (3.6)$$

onde C_p é o calor específico a pressão constante.

Convém salientar que na equação (3.6), o calor específico a pressão constante C_p substitui o calor específico a volume constante C_v da equação (3.3) em função desses valores serem iguais para o caso de fluidos incompressíveis[3].

Feita as simplificações em relação às características do escoamento, foi escolhida uma equação constitutiva que relaciona o tensor tensão com a taxa de deformação. Como visto na seção 2.1 o escoamento durante o processo de injeção é essencialmente

cisalhante o que implica que a propriedade reológica relevante é a viscosidade no cisalhamento η , sendo desprezadas as tensões normais, os efeitos elásticos, e os efeitos elongacionais. Para esse caso a equação do fluido newtoniano generalizado pode ser utilizada, como visto na seção 2.1,

$$\bar{\tau} = -\eta \bar{\dot{\gamma}} \quad (3.7)$$

Para a equação da energia, a equação constitutiva que relaciona o vetor fluxo de calor com a temperatura é a lei de Fourier, dada por

$$\bar{q} = -k \bar{\nabla} T \quad (3.8)$$

onde k é a condutividade térmica

Até o momento as simplificações efetuadas não levaram em conta a geometria do molde, onde é possível efetuar algumas simplificações. Os moldes de injeção, podem apresentar formas geométricas das mais variadas, mas geralmente, as peças injetadas possuem espessura fina, da ordem de 0.5mm a 3.0mm.

No caso deste trabalho, foi considerado na simulação uma geometria simples retangular, de comprimento L , largura w e de espessura h , onde h é muito menor que L e w como mostrado na figura 3.1.

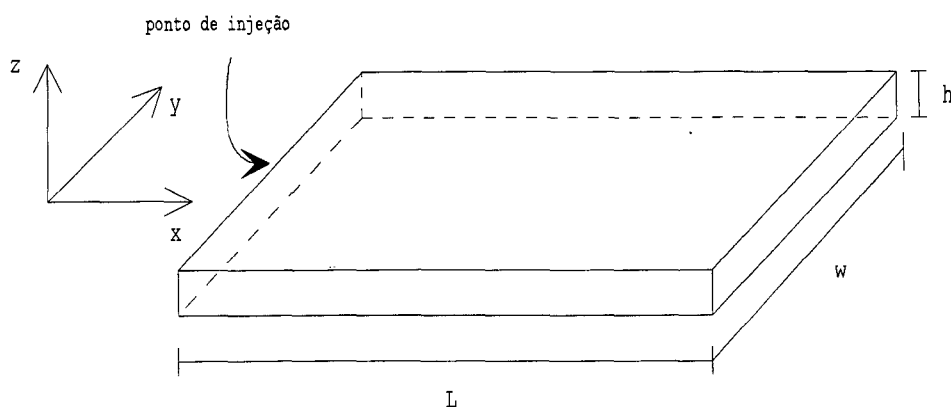


Figura 3.1- Geometria considerada no trabalho

O fato do escoamento ocorrer em canais estreitos, da geometria do molde ser simples, e do escoamento ser quase estacionário foi permitido considerar o escoamento como sendo unidimensional. Desta forma o vetor velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo, possibilitando que os gradientes de pressão sejam considerados nulos nas direções onde as componentes do vetor velocidade são nulas[19].

A baixa condutividade térmica dos polímeros, e o fato da espessura ser muito menor que a largura e o comprimento do molde, foi possível considerar que ocorre troca de calor por condução apenas na direção da espessura[16,19]. A transferência de calor por convecção irá ocorrer na direção do fluxo, que foi considerado como unidimensional. Devido às altas viscosidades do polímero a dissipação viscosa, na equação da energia, não pôde ser desprezada, sendo este efeito bastante importante, principalmente, para o caso de preenchimento em tempos pequenos[3]. A condutividade térmica e o calor específico foram

considerados constantes, sendo esta uma simplificação usual no caso de simulação do processo de injeção[5,16,32,42].

O fato do escoamento ser considerado unidimensional e o fluido incompressível, faz com que a equação da conservação da massa, na sua forma integral, possa ser solucionada[7].

Assim, as equações da conservação da massa, quantidade de movimento e energia na forma simplificada para a fase de preenchimento e em coordenadas retangulares foram reduzidas às seguintes formas:

- Equação da conservação da massa

$$Q = w \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} v_x dz \quad (3.9)$$

onde Q é a vazão que é constante e conhecida.

- Equação da conservação da quantidade de movimento

$$-\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (3.10)$$

Introduzindo em (3.10) a equação do fluido newtoniano generalizado (3.7), tem-se,

$$\frac{\partial}{\partial z} \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) - \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (3.11)$$

- Equação da energia

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = - \frac{\partial q_z}{\partial z} - \tau_{xz} \frac{\partial v_x}{\partial z} + \dot{H} \quad (3.12)$$

onde $\frac{\partial v_x}{\partial z} = \dot{\gamma}$, que é a taxa de cisalhamento.

Aplicando em (3.12) a lei de Fourier (eq. 3.8) e a equação do fluido newtoniano generalizado (eq. 3.7), tem-se,

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \eta \dot{\gamma}^2 + \dot{H} \quad (3.13)$$

O termo \dot{H} , que incorpora o calor de cristalização, pode ser descrito como [8,31]

$$\dot{H} = \Delta H_f X_\infty \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.14)$$

onde ΔH_f é calor latente de fusão de um cristal perfeito, X_∞ é máximo grau de cristalinidade do polímero e $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ é a taxa de cristalização que pode ser obtida pelo modelo de Nakamura (equação 2.19).

A equação 2.19, pode ser colocada na forma diferencial, a fim de ser utilizada na simulação, ou seja,

$$\frac{d\theta}{dt} = nK(T)(1 - \theta) [-\ln(1 - \theta)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.15)$$

3.1.2 - Simplificações Para a Fase de Resfriamento

Quando termina o preenchimento, o material injetado continua resfriando até a abertura do molde. Assim, durante o resfriamento ocorre apenas transferência de calor por condução na direção da espessura, e o aumento de temperatura devido à cristalização. Então, durante o resfriamento, foi solucionada a equação da energia, que na forma simplificada pode ser expressa por

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \dot{H} \quad (3.16)$$

3.1.3 - Condições Iniciais e de Contorno

Para a fase de preenchimento as seguintes condições iniciais e de contorno foram consideradas:

1) Na entrada ou ponto de injeção ($x = 0$) a temperatura é uniforme e igual a temperatura do fundido e o escoamento pode ser considerado como plenamente desenvolvido, portanto,

$$v_x(0, z, t) = v_0(z) \quad (3.17)$$

e

$$T(0, z, t) = T_0 \quad (3.18)$$

2) Nas paredes do molde a velocidade é nula e a temperatura do molde é prescrita, portanto,

$$v_x(x, h/2, t) = 0 \quad (3.19)$$

e

$$T(x, h/2, t) = T_w \quad (3.20)$$

Assumindo simetria em $y = 0$, tem-se,

$$\frac{\partial v_x}{\partial z}(x, 0, t) = 0 \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(x, 0, t) = 0 \quad (3.22)$$

3) A frente de fluxo é plana e avança uniformemente, sendo a temperatura constante e igual à temperatura da linha de centro da região imediatamente anterior à frente de fluxo. Esta condição permite fazer uma aproximação ao fenômeno do fluxo em chafariz na determinação do campo de temperaturas pelo fato de estar sendo considerado que os elementos de fluido na região central da cavidade, próximo à frente de fluxo, estão transportando calor em direção às paredes do molde[9,19].

3.1.4 - Manipulação das Equações

As equações de conservação simplificadas foram manipuladas para ficarem numa forma adequada para realizar a solução numérica de maneira mais simples. Essas manipulações foram feitas seguindo o procedimento feito por Hieber[19].

Introduzindo

$$\Lambda \equiv -\frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.23)$$

e integrando a equação (3.11) na direção da espessura obtém-se:

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\Lambda z \quad (3.24)$$

Como $\dot{\gamma} = -\frac{\partial v_x}{\partial z}$ para $y > 0$, segue-se que:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Lambda z}{\eta} \quad (3.25)$$

Integrando a equação (3.9) por partes e utilizando a equação (3.19) obtém-se

$$Q = 2w \int_0^{\frac{h}{2}} z \dot{\gamma} dz \quad (3.26)$$

combinando com a equação (3.25)

$$Q = 2w\Lambda \int_0^{\frac{h}{2}} \frac{z^2}{\eta} dz \quad (3.27)$$

Definindo

$$S_f \equiv \int_0^{\frac{h}{2}} \frac{z^2}{\eta} dz \quad (3.28)$$

onde S_f é conhecido por fluidez do fundido, obtém-se,

$$\Lambda = \frac{Q}{2wS_f} \quad (3.29)$$

3.3 - Procedimento Computacional

O método numérico utilizado neste trabalho foi o método dos volumes finitos, pelo fato deste método ser bastante adequado para resolver problemas relacionados com transferência de calor e mecânica dos fluidos[50]. Como será visto no procedimento de cálculo, utilizou-se este método para determinar o campo de temperaturas pela equação da energia.

O programa computacional foi desenvolvido em linguagem C utilizando microcomputador PC-486. O objetivo do programa foi apenas em realizar os cálculos necessários para obter a solução numérica, sendo que a plotagem dos gráficos, que serão apresentados no capítulo 4, foi feita utilizando os softwares gráficos *ORIGIN* e *SURFER*.

3.3.1 - Discretização da Equação da Energia

Para realizar a simulação numérica utilizando o método dos volumes finitos é necessário discretizar a equação diferencial que se deseja obter a solução. No caso deste trabalho, foi necessário discretizar a equação da energia:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \eta \dot{\gamma}^2 + \Delta H_f X_\infty \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.30)$$

O procedimento adotado foi o de considerar o termo de convecção como termo fonte[5], assim como os termos de dissipação viscosa e cristalização. Portanto, a solução numérica do problema foi obtida resolvendo um problema de condução unidimensional transiente com termo fonte, dado por

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + S_{conv} + S_{visc} + S_{crist} \quad (3.31)$$

onde S_{conv} , S_{visc} e S_{crist} são os termos de convecção, dissipação viscosa e cristalização, respectivamente. Define-se o termo fonte S como sendo:

$$S = S_{conv} + S_{visc} + S_{crist} \quad (3.32)$$

Se S é dependente da temperatura, este pode ser linearizado da forma[50,51]:

$$S = S_c + S_p T_p \quad (3.33)$$

Foi utilizada uma formulação implícita no tempo. Os valores de velocidade, viscosidade, taxa de cisalhamento e taxa de cristalização utilizados no passo de tempo atual foram considerados como sendo iguais aos utilizados no passo de tempo anterior.

Uma descrição dos procedimentos de discretização (integração da equação) do problema de condução unidimensional

transiente com termo fonte pode ser encontrada em Patankar[50] e Maliska[51]. O volume de controle para a equação discretizada pode ser visto na figura 3.2.

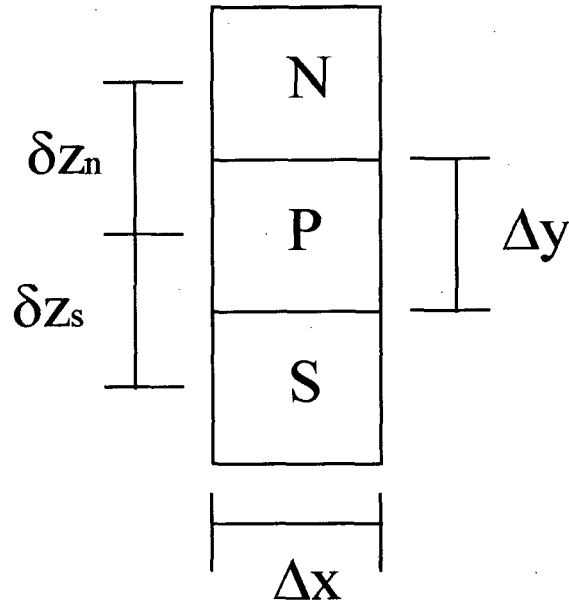


Figura 3.2 - Volume de controle da equação discretizada

A equação (3.31) discretizada em volumes finitos apresenta a seguinte forma:

$$A_P T_P = A_N T_N + A_S T_S + B \quad (3.34)$$

onde

$$A_N = \frac{k}{C_p (\delta z)_n} \quad (3.35)$$

$$A_S = \frac{k}{C_p (\delta z)_s} \quad (3.36)$$

$$B = S_c \Delta z + A_p^0 T_p^0 \quad (3.37)$$

$$A_p = A_N + A_S + A_p^0 - S_p \Delta z \quad (3.38)$$

$$A_p^0 = \frac{\rho \Delta z}{\Delta t} \quad (3.39)$$

Os índices subscritos P, N e S, indicam que o valor do coeficiente é tomado nos volumes P, N e S, respectivamente (ver figura 3.2). O índice sobrescrito 0 indica o valor tomado no passo de tempo anterior.

O termo fonte S, de acordo com a equação (3.33) possui a seguinte forma:

$$S = \left[\left(\frac{\eta \dot{\gamma}^2}{C_p} \right) + \left(\rho \frac{v_x T_p^*}{\Delta x} \right) + \left(\Delta H_f X_\infty \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \right] - \left[\rho \left(\frac{v_x}{\Delta x} \right) \right]_{T_p} \quad (3.40)$$

onde T_p^* é o valor da temperatura do volume vizinho localizado à montante do volume P na direção do escoamento.

As condições de contorno foram aplicadas nos volumes de fronteira utilizando a técnica de meio volume de controle na fronteira, como mostrado em Patankar[50]. Assim, os valores dos coeficientes foram:

-para a fronteira norte (parede do molde)

$$A_N = A_S = 0 \quad (3.41)$$

$$A_P = 1 \quad (3.42)$$

$$B = T_w \quad (3.43)$$

-para a fronteira sul (linha de centro)

$$A_N = A_P = 1 \quad (3.44)$$

$$A_s = B = 0 \quad (3.45)$$

Assim, para cada volume obteve-se os coeficientes A_i e B . Esses termos consistem nos coeficientes de um sistema linear, onde a solução desse sistema fornece os valores de T_p para cada volume, obtendo assim a solução aproximada para o problema. No caso do presente trabalho foi utilizado o método iterativo de Jacobi.

Na fase de resfriamento, a única diferença para a solução por volumes finitos está no termo fonte, onde só existe o termo de cristalização, dado por

$$S_{\text{resf}} = \left(\Delta H_f X_\infty \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \quad (3.46)$$

3.3.2 - Procedimentos de Cálculo

Foi utilizada uma malha igualmente espaçada nas direções do fluxo e na direção da espessura. A posição da frente de fluxo foi determinada fazendo-se uma relação entre o passo de tempo e a posição da frente, ou seja:

$$\Delta t = \frac{L}{N_1 U} \quad (3.47)$$

$$U = \frac{Q}{hw} \quad (3.48)$$

$$\Delta x = \delta x = \frac{L}{N_1} \quad (3.49)$$

onde N_1 é o número de passos de tempo

O procedimento para resolver o problema das fases de preenchimento e resfriamento do processo de injeção foi o descrito a seguir[7,19]:

1) No primeiro passo de tempo a temperatura foi assumida como uniforme segundo a equação (3.18), e o perfil de velocidades foi assumido como plenamente desenvolvido (equação 3.17). Utilizou-se a solução analítica para um fluido de lei das potências[9], ou seja,

$$v_x(0, z, t) = \left(\frac{s+2}{s+1} \right) \left(\frac{Q}{wh} \right) \left[1 - \left(\frac{2z}{h} \right)^{s+1} \right] \quad (3.50)$$

onde $s = 1/n$; n é o índice de lei das potências.

A frente de fluxo foi considerada como estando localizada no volume imediatamente à frente da entrada e a temperatura da frente de fluxo como igual à temperatura do fundido.

2) Avança-se um passo de tempo Δt e calcula-se o campo de temperaturas para todos os volumes.

3) Conhecido o novo campo de temperaturas calcula-se os valores da viscosidade η , para cada volume, pelo modelo de viscosidade

utilizado, com o valor da taxa de cisalhamento do passo de tempo anterior.

4) Com os valores da viscosidade conhecidos, calcula-se os valores da fluidez S_f , pela equação(3.28), para todos os volumes na direção do fluxo.

5) Com S_f conhecido calcula-se os valores de Λ , pela equação (3.29), para todos os volumes na direção do fluxo.

6) Calcula-se os valores da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, para cada volume, pela equação(3.25).

7) Retorna-se ao item 2 até ser atingida a convergência com uma tolerância estabelecida.

8) Após a convergência pode-se calcular o campo de velocidades por integração numérica da taxa de cisalhamento, e a pressão por integração numérica de Λ .

9) A frente de fluxo avança um volume, na direção do fluxo, e é considerada como possuindo temperatura uniforme e igual à temperatura da linha de centro do campo de temperaturas calculado.

10) Retorna-se ao item 2 até o preenchimento do molde.

11) Calcula-se o campo de temperaturas para a fase de resfriamento até um tempo de resfriamento determinado.

3.4 - Procedimento Experimental

As seções anteriores deste capítulo mostraram a formulação matemática utilizada neste trabalho, bem como o procedimento de cálculo utilizado. Nesta seção será apresentado o procedimento experimental utilizado para a realização dos ensaios de reometria e calorimetria diferencial de varredura (DSC), assim como o material utilizado no presente trabalho.

3.4.1 - Material

O material utilizado foi um polipropileno isotático fabricado pela OPP Petroquímica em planta piloto. Segundo o fornecedor, este material possui peso molecular igual a 470000 g/mol.

3.4.2 - Reometria

Foram feitos ensaios de reometria para obter a relação da viscosidade com a taxa de cisalhamento e temperatura. Para

baixas taxas de cisalhamento ($0.02 - 1.0 \text{ s}^{-1}$) foi utilizado um reômetro de placas paralelas ARES da Rheometric Scientific. Para taxas de cisalhamento altas ($10 - 5000 \text{ s}^{-1}$) foi utilizado um reômetro capilar Instron 3211. Esses experimentos foram feitos no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar).

Os ensaios foram realizados em três temperaturas diferentes: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $215 \text{ }^\circ\text{C}$ e 230°C a fim de se conseguir obter a dependência da viscosidade com a temperatura.

Com os dados experimentais foram obtidas as curvas dos modelos de lei das potências e de Cross modificado.

3.4.3 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os experimentos de DSC foram realizados para determinar os parâmetros do modelo de cinética de cristalização de Nakamura e os tempos de indução. O equipamento utilizado foi o DSC-7 da *Perkin Elmer*.

Foram feitas amostras de aproximadamente 10mg que foram seladas em painéis de alumínio e as corridas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio.

Cada amostra foi aquecida até 200°C e mantida nesta temperatura por 5 minutos para eliminar a história térmica do material. Posteriormente, cada amostra foi levada, com a maior taxa de resfriamento possível do equipamento, para a temperatura de cristalização, onde foi realizada a cristalização isotérmica.

As temperaturas de cristalização utilizadas foram de: 118 °C, 122 °C, 126 °C e 130°C.

As amostras foram novamente aquecidas para a temperatura de 200°C por 5 minutos e posteriormente resfriadas em diferentes taxas de resfriamento. As taxas utilizadas foram: 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min e 40°C/min.

A partir dos resultados fornecidos pelo DSC para a cristalização isotérmica foi possível determinar os parâmetros da equação de Nakamura e determinar o tempo de indução. Os resultados de cristalização não isotérmica foram utilizados para a comparação entre os resultados do modelo de Nakamura com os resultados experimentais.

Os ensaios de DSC foram realizados no Laboratório de Polímeros do DEMa-UFSCar.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterização do Material

4.1.1 - Reometria

Os resultados obtidos através dos ensaios de reometria em diferentes temperaturas estão mostrados na tabela 4.1.

Com base nos resultados da tabela 4.1 foi feito o ajuste dos pontos experimentais com o modelo de Cross modificado (eq. 2.16 e 2.17) e lei das potências (eq. 2.14 e 2.15). Para o modelo de lei das potências foi considerada apenas a faixa de altas taxas de cisalhamento ($>10s^{-1}$), pois este modelo não é capaz de ajustar os pontos obtidos a baixas taxas de cisalhamento, como discutido na seção 2.1.2. Para este modelo, os parâmetros obtidos foram:

$$n = 0,31$$

$$B = 50,85 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$T_b = 2892,3 \text{ K}$$

Tabela 4.1 - Valores de taxa de cisalhamento e viscosidade obtidos experimentalmente em diferentes temperaturas.

T = 200°C		T = 215°C		T = 230°C	
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pa.s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pa.s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η (Pa.s)
0,0200	1,211x10 ⁴	0,0200	8,444x10 ³	0,0200	6,324x10 ³
0,0317	1,234x10 ⁴	0,0317	8,541x10 ³	0,0317	6,406x10 ³
0,0502	1,218x10 ⁴	0,0502	8,479x10 ³	0,0502	6,403x10 ³
0,0796	1,180x10 ⁴	0,0796	8,279x10 ³	0,0796	6,305x10 ³
0,126	1,109x10 ⁴	0,126	7,807x10 ³	0,126	6,095x10 ³
0,200	1,040x10 ⁴	0,200	7,359x10 ³	0,200	5,842x10 ³
0,317	9,525x10 ³	0,317	6,893x10 ³	0,317	5,501x10 ³
0,502	8,554x10 ³	0,502	6,433x10 ³	0,502	4,952x10 ³
0,796	7,601x10 ³	8,831	3,465x10 ³	9,440	3,241x10 ³
9,424	4,592x10 ³	15,09	2,466x10 ³	16,06	2,318x10 ³
16,00	3,401x10 ³	31,37	1,705x10 ³	33,07	1,617x10 ³
32,92	2,575x10 ³	49,58	1,181x10 ³	51,56	1,136x10 ³
50,26	1,700x10 ³	101,3	823,1	104,7	796,6
103,7	1,097x10 ³	176,0	540,3	179,5	529,8
177,7	736,7	376,1	342,7	374,7	344,0
369,7	458,5	590,2	221,9	577,7	226,7
569,8	327,1	1294,1	140,6	1,217x10 ³	149,4
1,193x10 ³	195,2	2344,3	82,32	2,119x10 ³	91,04
2,068x10 ³	124,6	5420,5	32,04	4,536x10 ³	38,29
4,393x10 ³	69,02				

A figura 4.1 mostra as curvas obtidas para o modelo de lei das potências junto com os resultados experimentais. Pode-se

observar claramente que o modelo só consegue descrever satisfatoriamente a região de altas taxas de cisalhamento.

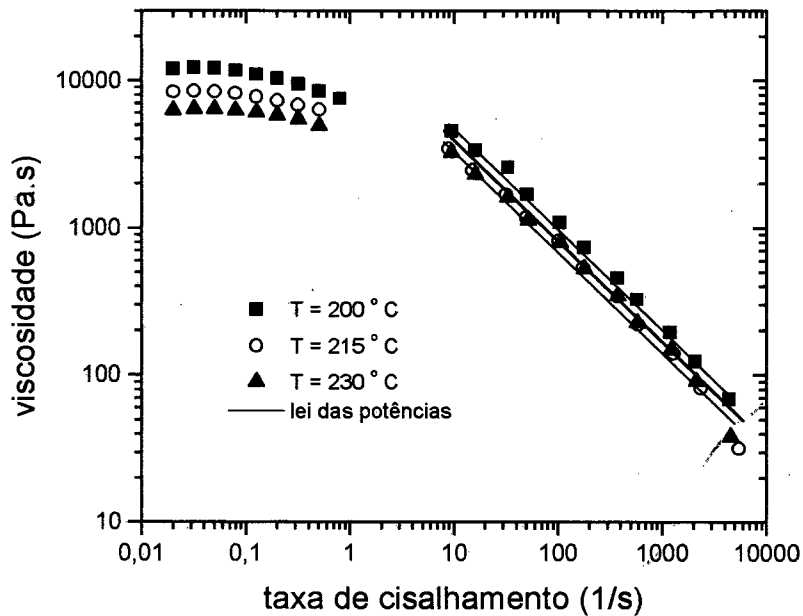


Figura 4.1 - Gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas. Símbolos representam os valores experimentais, linhas são os valores obtidos pelo modelo de lei das potências.

Para o modelo de Cross modificado, os parâmetros obtidos foram:

$$m = 0,31$$

$$\tau^* = 2,92 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$B = 0,22 \text{ Pa.s}$$

$$T_b = 5156,2 \text{ K}$$

Os valores obtidos pelo modelo de Cross modificado pode ser visto na figura 4.2. Verifica-se que este modelo consegue

ajustar de maneira satisfatória os valores experimentais, para baixas taxas de cisalhamento, além dos valores para altas taxas de cisalhamento.

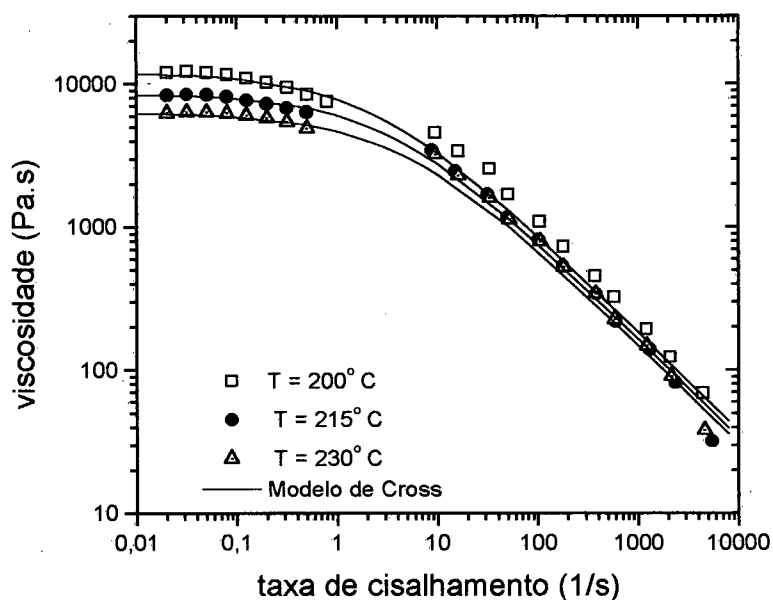


Figura 4.2 - gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas. Simbolos representam os valores experimentais, linhas representam os valores obtidos pelo modelo de Cross modificado.

4.1.2 - Cinética de Cristalização

4.1.2.1 - Equação de Nakamura

A análise de cinética de cristalização isotérmica de Avrami (eq. 2.18) foi feita para determinar os tempos de meia cristalização $t_{1/2}$ e o índice de Avrami n . A figura 4.3 mostra as

curvas obtidas através da análise de área parcial dos picos de cristalização em corridas isotérmicas no DSC para diferentes temperaturas de cristalização. Os valores obtidos por regressão, representados por linhas na figura 4.3, estão mostrados na tabela 4.2.

Observa-se que o valor do índice de Avrami, na tabela 4.1, variou entre 2,1 e 2,3. Portanto, para o modelo de Nakamura foi utilizado um valor de n igual a 2,2. Pela figura 4.3 e pelo valor do coeficiente de correlação r na tabela 4.2 pode-se observar um bom ajuste da reta obtida por regressão linear com os valores experimentais.

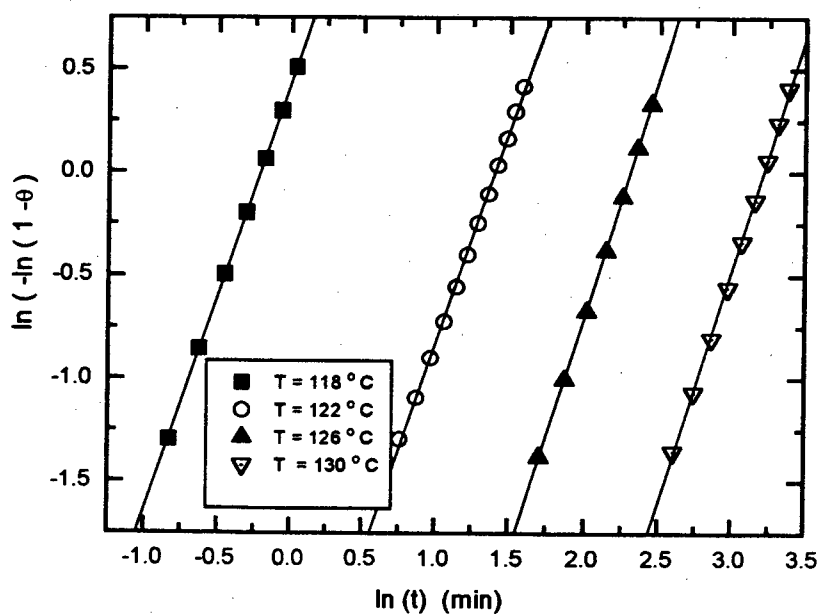


Figura 4.3 - gráfico de $\ln(-\ln(1-\theta))$ em função de $\ln(t)$ para diferentes temperaturas. Símbolos representam os valores experimentais, linhas representam os valores obtidos por regressão.

Tabela 4.2 - Valores obtidos dos parâmetros da equação de Avrami.

T (°C)	k (1/s ⁿ)	n	t _{1/2} (s)	r
118	1,54	2,1	40,8	0,99997
122	5,44x10 ⁻²	2,1	204,4	0,9993
126	4,72x10 ⁻³	2,3	512,3	0,99996
130	7,03x10 ⁻⁴	2,3	1,27x10 ³	0,9998

Com os dados de cinética de cristalização isotérmica foi possível determinar K(T) da equação de Nakamura (eq.2.19) através da determinação dos tempos de meia cristalização pela equação de Hoffman-Lauritzen (eq. 2.20 e 2.21). A figura 4.4 mostra um gráfico com os pontos experimentais e a reta obtida por regressão linear, onde foram obtidos os parâmetros da equação de Hoffman-Lauritzen. A tabela 4.3 mostra os valores desses pontos experimentais. Os valores fundamentais para o polipropileno são[32]:

$$U^* = 6284 \text{ J/mol}$$

$$R = 8,3143 \text{ J/(molK)}$$

$$T_{\infty} = 230\text{K}$$

$$T_m^0 = 445\text{K}$$

Tabela 4.3 - Valores experimentais utilizados na análise de Hoffmann-Lauritzen.

T (K)	$t_{1/2}$ (s)	$\ln\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) + \frac{U^*}{R(T - T_o)}$	$\frac{1}{(T\Delta Tf)}$
391	40,81	0,985	$5,06 \times 10^{-5}$
395	204,4	-0,740	$5,38 \times 10^{-5}$
399	512,3	-1,77	$5,76 \times 10^{-5}$
403	$1,27 \times 10^3$	-2,78	$6,22 \times 10^{-5}$

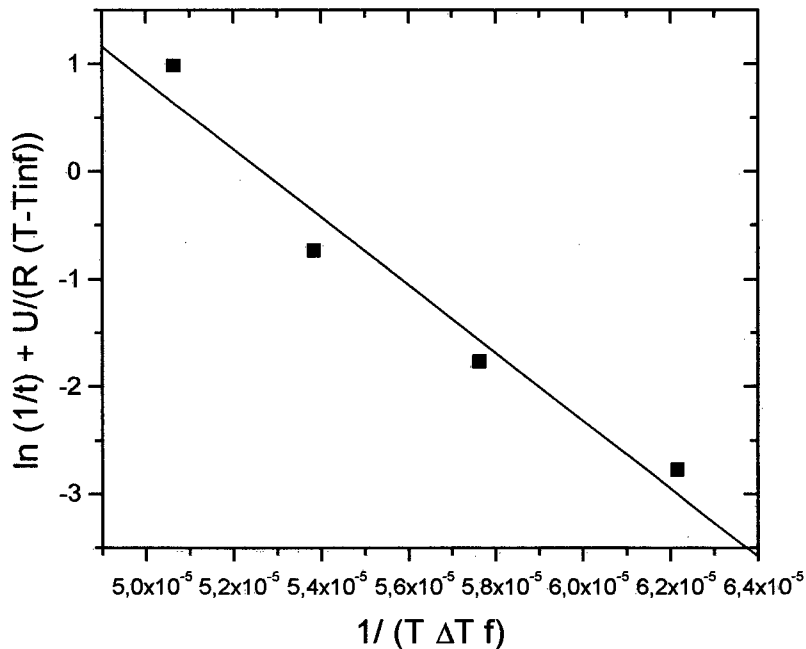


Figura 4.4 - Gráfico para determinação dos parâmetros da equação de Hoffmann-Lauritzen. Simbolos são os valores experimentais e a linha representa a reta obtida por regressão linear dos pontos.

Os valores obtidos de $\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_0$ e K_g obtidos por regressão foram $1,67 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $3,16 \times 10^5 \text{ K}^2$, respectivamente. O coeficiente de correlação da reta foi $-0,9775$, mostrando um ajuste razoável da reta com os valores experimentais, como pode ser observado na figura 4.4.

4.1.2.2 - Tempo de Indução

O tempo de indução para início da cristalização não-isotérmico pode ser obtido pela equação de Sifleet (eq. 2.22), que relaciona o tempo de indução não-isotérmico com o tempo de indução isotérmico, que pode ser descrito pela equação de Godovsky-Slonimski (eq. 2.23).

Os valores experimentais dos tempos de indução isotérmico em diferentes temperaturas foram obtidos através dos dados de DSC, onde o tempo de indução é considerado como o tempo necessário para o início da cristalização. A tabela 4.4 mostra esses valores.

A partir dos dados experimentais foram obtidos os parâmetros da equação de Godovsky-Slominski através de regressão linear da curva $\log(t_i)$ versus $\log(T_m^0 - T)$, como pode-se observar na figura 4.5.

Tabela 4.4 - Resultados experimentais dos tempos de indução isotérmico em diferentes temperaturas.

T (°C)	t_i (s)
118	30,9
122	36,3
126	71,4
130	78,9

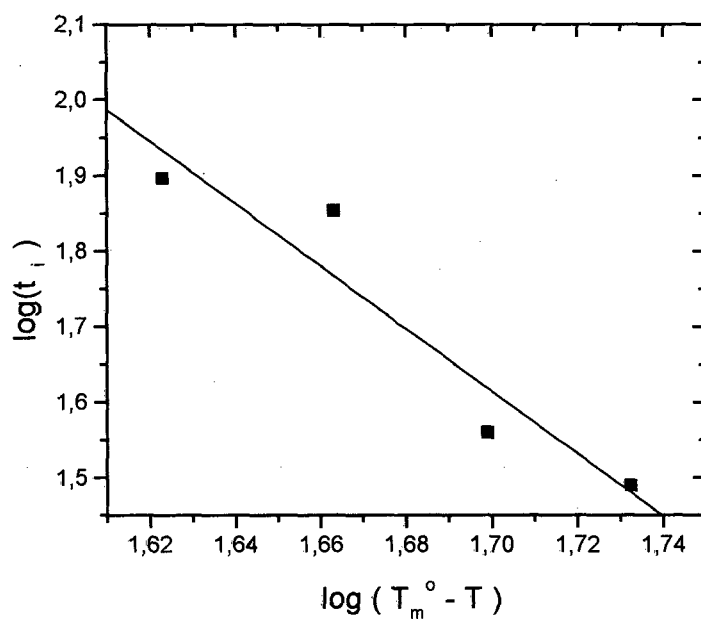


Figura 4.5 - gráfico de $\log(t_i)$ versus $\log(T_m^0 - T)$. Símbolos representam os valores experimentais e a linha representa o ajuste dos pontos por regressão linear.

Os valores de t_m e a obtidos foram $4,52 \times 10^8$ K e 4,1, respectivamente. O coeficiente de correlação foi de 0,9500.

A partir desses resultados foi possível comparar os tempos de indução, obtidos através dos ensaios com taxa de resfriamento no DSC, com os valores obtidos pela equação de Sifleet (ver figura 4.6). Pode-se observar pela figura 4.6 que existe uma discrepância nos valores de tempos de indução obtidos experimentalmente com os obtidos pela equação de Sifleet. Isto pode ser explicado pelo baixo coeficiente de correlação obtido para o tempo de indução isotérmico (ver figura 4.5).

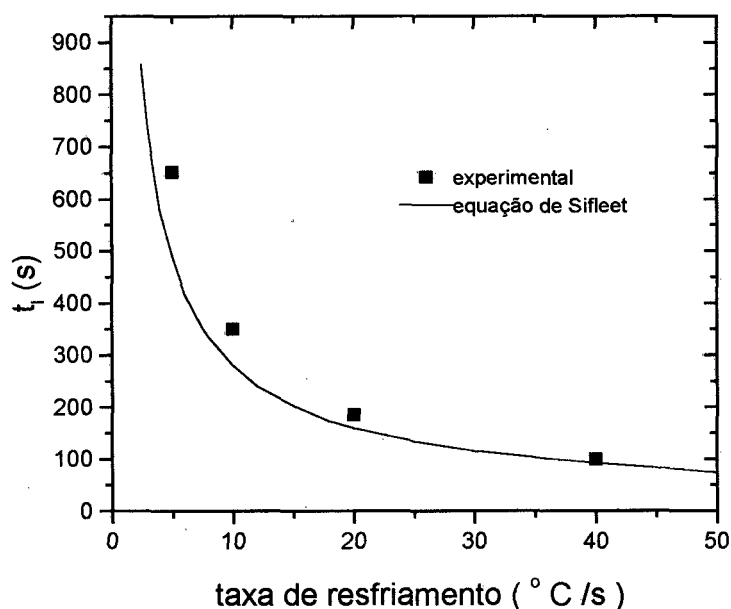


Figura 4.6 - gráfico de tempo de indução não-isotérmico versus taxa de resfriamento. Símbolos representam valores experimentais, linha representa a equação de Sifleet.

Conhecendo-se os tempos de indução não isotérmico e os parâmetros da equação de Nakamura foi possível descrever a

cinética de cristalização não-isotérmica do material estudado. A comparação dos resultados experimentais em diferentes taxas de resfriamento com os valores obtidos pelo modelo matemático está mostrado na figura 4.7.

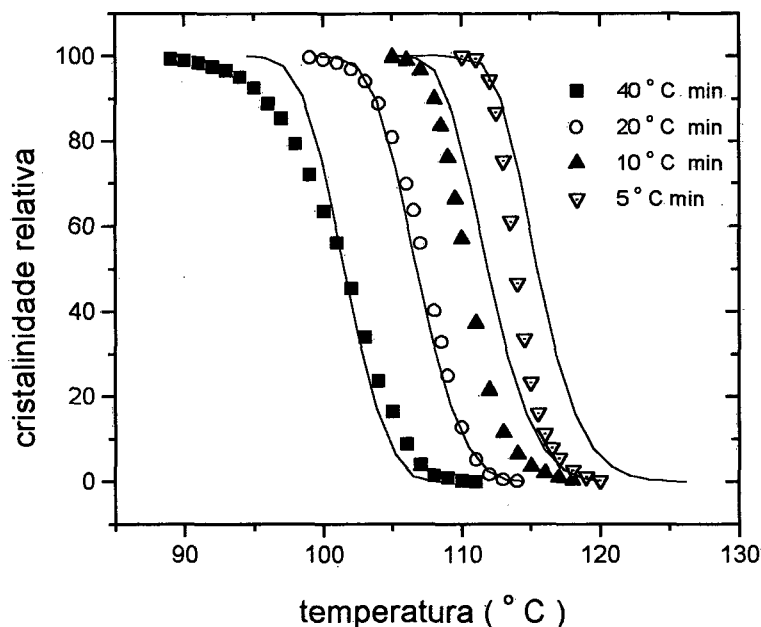


Figura 4.7 - gráfico de cristalinidade relativa versus temperatura em diferentes taxas de resfriamento. Símbolos representam os valores experimentais, linhas representam os valores obtidos pelo modelo de Nakamura considerando os tempos de indução.

Pode-se observar pela figura 4.7 que foi obtida uma concordância razoável entre os valores teóricos com os experimentais, principalmente para a taxa de resfriamento igual a 20°C/min. As maiores discrepâncias entre os valores experimentais com os obtidos pelo modelo de Nakamura foram observadas em taxas de resfriamento menores (5°C/min e 10°C/min).

Isto pode ser explicado pelo fato dos tempos de indução calculados pela equação de Sifleet estarem mais distantes dos valores obtidos experimentalmente como pode ser observado na figura 5.6 e também devido à estabilização da temperatura durante as medidas feitas no DSC.

Deve-se ressaltar, no entanto, que no processo de injeção, as taxas de resfriamento são muito maiores do que as taxas utilizadas para determinar os parâmetros do modelo. Porém, como discutido na seção 2.3.1, as baixas taxas de resfriamento do DSC constituem uma grande limitação para descrever a cinética de cristalização não-isotérmica em condições de processamento, sendo necessário fazer grandes extrapolações na simulação do processo de injeção.

4.2 - Simulação

4.2.1 - Validação do Programa Computacional

A validação do programa computacional desenvolvido foi feita comparando-se resultados de simulação existentes na literatura com resultados fornecidos pelo programa computacional, que foi reduzido a casos particulares.

Para o caso do preenchimento da cavidade, a comparação foi feita sem considerar o termo fonte S_{crist} da equação da energia

(eq.3.31), e os resultados de perfis de temperatura e velocidade comparados com os valores fornecidos pela simulação da fase de preenchimento do trabalho de Hieber[19]. O material simulado foi o poliestireno onde foi utilizado o modelo de viscosidade de lei das potências. Os valores de densidade, calor específico e condutividade térmica utilizados foram 940kg/m^3 , $2100\text{J}/(\text{kg.K})$ e $0,15\text{J}/(\text{s.m.K})$, respectivamente. Os valores para o modelo de lei das potências (eq. 2.14 e 2.15) utilizados foram:

$$n = 0,312$$

$$B = 34,3 \frac{\text{kg}}{\text{m.s}} \left(\frac{1}{\text{s}}\right)^{1-n}$$

$$T_b = 3910\text{K}$$

A simulação foi feita para o caso de uma geometria retangular de largura, comprimento e meia-espessura igual a 2,5cm, 20cm e 1,0mm, respectivamente. As condições de processamento foram:

$$Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$$

$$T_0 = 200^\circ\text{C}$$

$$T_w = 27^\circ\text{C}$$

As figuras 4.8 e 4.9 mostram os resultados obtidos para os perfis de temperatura e perfis de velocidade na direção da espessura, respectivamente, em diferentes posições, na direção do escoamento. A malha utilizada foi de 21x21 volumes.

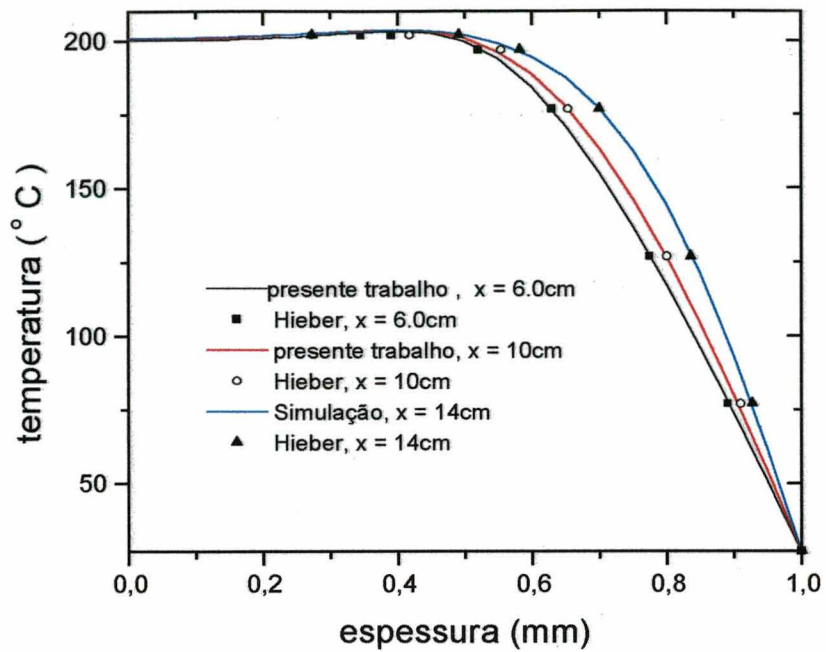


Figura 4.8 - Perfis de temperatura para diferentes posições na direção do escoamento x .

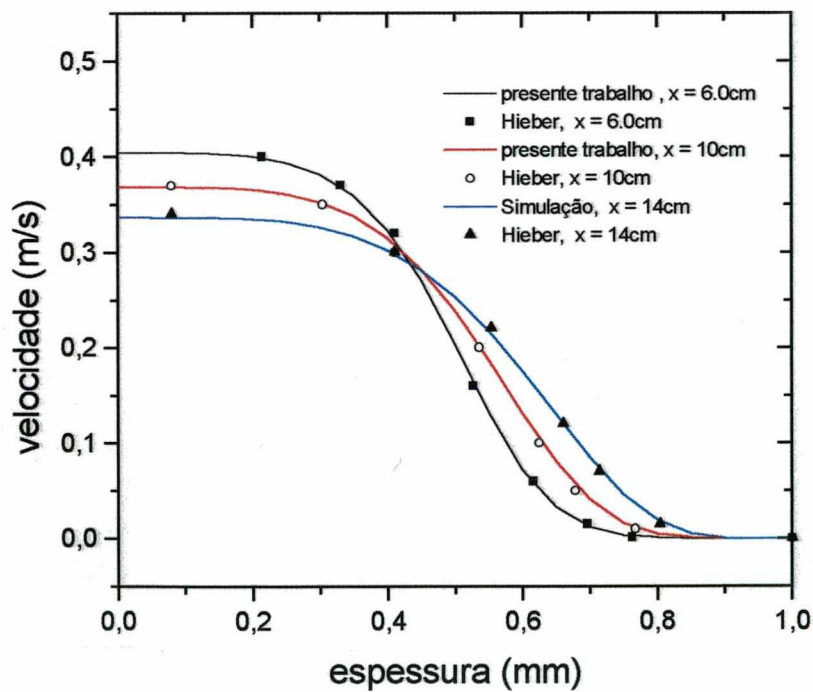


Figura 4.9 - Perfis de velocidade para diferentes posições na direção do escoamento x .

Pode-se observar pelas figuras 4.8 e 4.9 que tanto os perfis de temperatura como os perfis de velocidade fornecidos pelo programa desenvolvido concordam com os valores fornecidos pela literatura.

Para avaliar o termo fonte S_{Crist} , foram comparados os resultados da simulação com os resultados do trabalho de Chan e Isayev[31] para um problema de condução unidimensional transiente com cinética de cristalização de uma placa sofrendo choque térmico. Foi utilizada condição de contorno de convecção e a cristalinidade relativa foi avaliada, após um tempo de 10 minutos, para diferentes coeficientes de convecção. O modelo de cinética de cristalização utilizado foi o modelo de Nakamura (eq.2.19) utilizando a equação de Hoffman-Lauritzen (eq.2.20 e 2.21) para determinar $K(T)$. O tempo de indução foi determinado através da equação de Sifleet (eq.2.22) utilizando a equação de Godovsky-Slominski (eq.2.23) para o tempo de indução isotérmico. O material simulado foi o polietilenotereftalato (PET), que por ser um polímero de cristalização lenta, possibilita que sejam obtidas diferentes curvas de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes coeficientes de convecção h . Portanto, permite que a convergência do termo fonte S_{Crist} possa ser avaliada. Foi utilizada uma malha de 21 volumes e intervalos de tempo igual a 0,25s.

Os valores utilizados para a cinética de cristalização foram:

$$n = 2,0$$

$$T_{\infty} = 316K$$

$$U^* = 6284J/mol$$

$$T_m^0 = 553K$$

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 = 3,58 \times 10^4 s^{-1}$$

$$K_g = 3,66 \times 10^5 K^2$$

$$t_m = 4,68 \times 10^{13} s$$

$$a = 6,40$$

$$\Delta H_f = 1,2 \times 10^5 J/kg$$

$$X_{\infty} = 0,32$$

Os valores de densidade e o calor específico utilizados utilizados foram considerados como dependentes da temperatura:

$$\rho(T) = 1,356 \times 10^3 - 0,5T \text{ kg/m}^3 \quad (4.1)$$

$$C_p(T) = 1,255 \times 10^3 + 2,51T \text{ J/(kg.K)} \quad (4.2)$$

A condutividade térmica do material foi considerada como sendo igual a 0,19 J/(s.m.K) e a temperatura inicial da placa como sendo igual a 278°C. A temperatura para o choque térmico utilizada foi de 62°C.

Pode-se observar pela figura 4.10 que os resultados da simulação são praticamente coincidentes com os resultados fornecidos pela literatura.

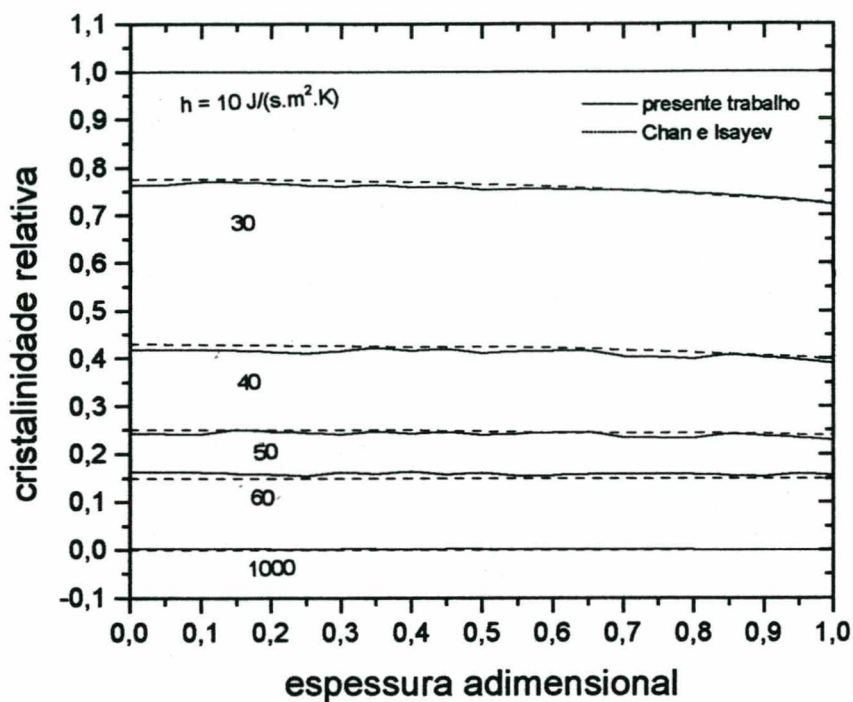


Figura 4.10 - Gráfico de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes coeficientes de convecção.

4.2.2 - Fase de Preenchimento

Para a simulação da fase de preenchimento foram utilizados os parâmetros do material (modelo de viscosidade e cinética de cristalização) obtidos experimentalmente, cujos valores estão mostrados na seção 4.1. A temperatura do fundido T_0 e a

temperatura do molde T_w utilizados foram 230°C e 25°C , respectivamente.

As figuras 4.11 a 4.14 mostram a distribuição de temperatura, representada por linhas isotérmicas em graus centígrados, para diferentes vazões (ou tempos de injeção) no momento em que o molde acabou de ser preenchido. No eixo do comprimento (eixo horizontal), $x = 0,0$ indica o ponto de injeção, e no eixo da espessura (eixo vertical), $z = 0,0$ indica o centro da cavidade. Pode-se observar, pelas figuras, os grandes gradientes de temperatura na região próxima à parede do molde. Isto ocorre devido à grande diferença entre as temperaturas do molde e do fundido. Sendo a temperatura de solidificação do polipropileno igual a 160°C [7], pode-se verificar que ocorre a formação de uma camada solidificada durante o preenchimento do molde. Na região central verifica-se uma região de temperatura igual à temperatura de entrada devido à baixa condutividade térmica do polímero. Para tempos de preenchimento maiores (fig 4.14) pode-se observar que a região do centro da placa sofreu um ligeiro resfriamento devido ao maior tempo de resfriamento durante o preenchimento e conseqüentemente, maior troca de calor por condução entre o material e o molde. Pela figura 4.11 pode-se observar o efeito da dissipação viscosa pela linha isotérmica a 235°C .

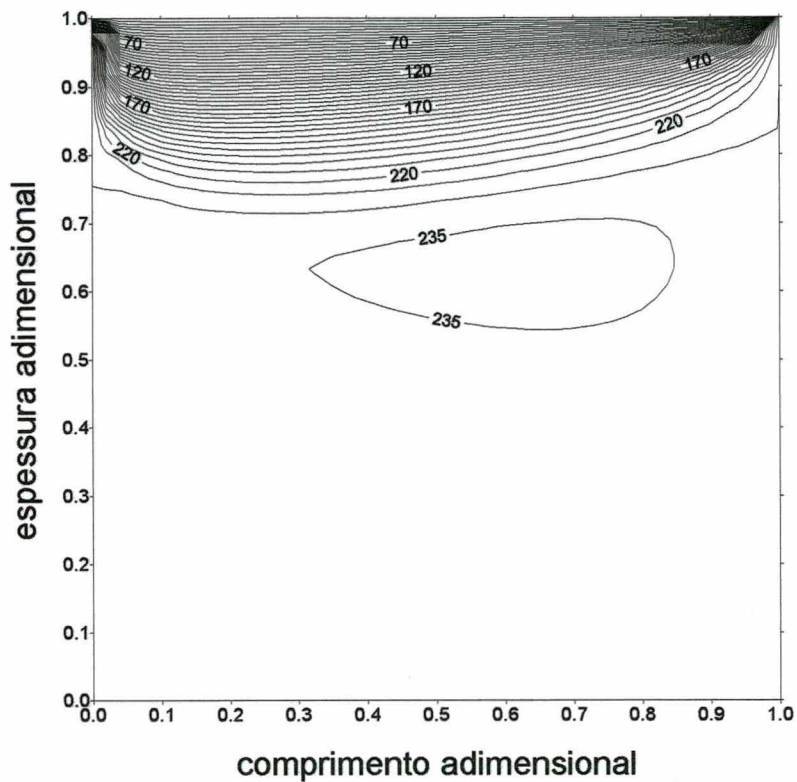


Figura 4.11 - Isotermas em $^{\circ}\text{C}$ para $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{s}$.

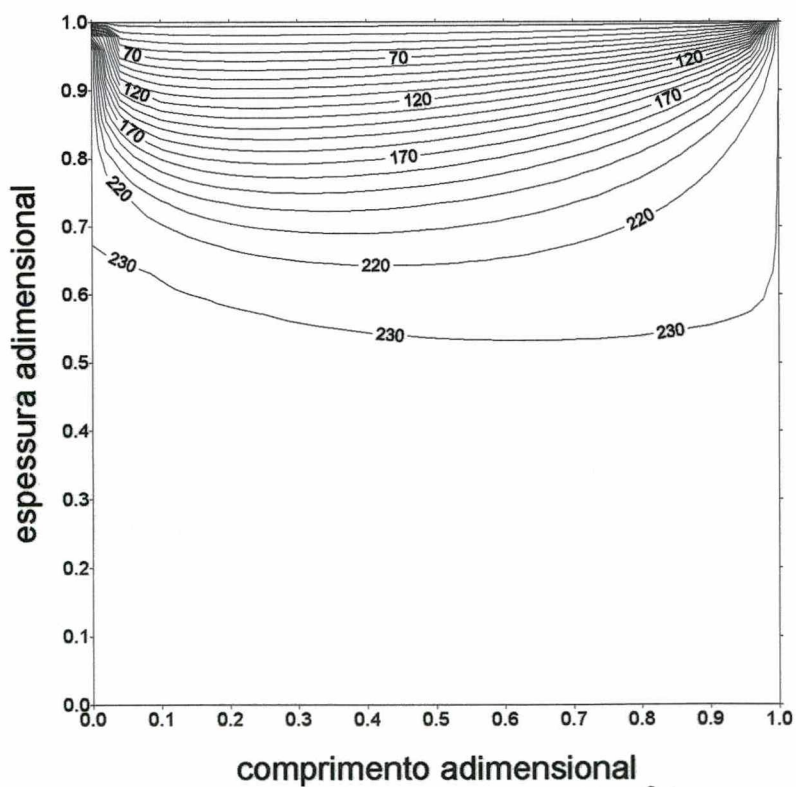


figura 4.12 - Isotermas em $^{\circ}\text{C}$ para $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{s}$

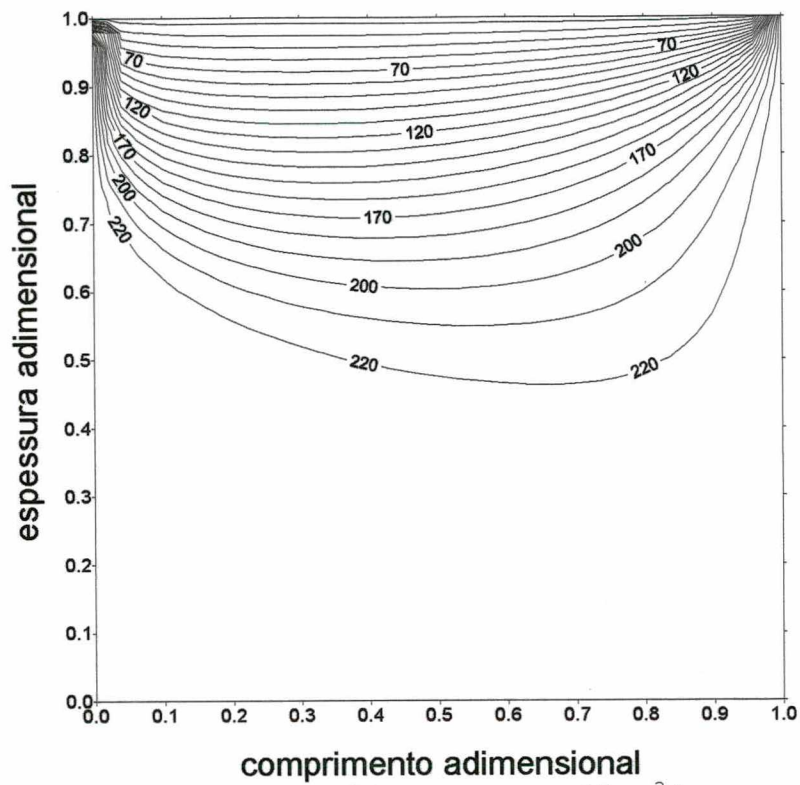


figura 4.13 - Isotermas em °C para $Q = 25\text{cm}^3/\text{s}$

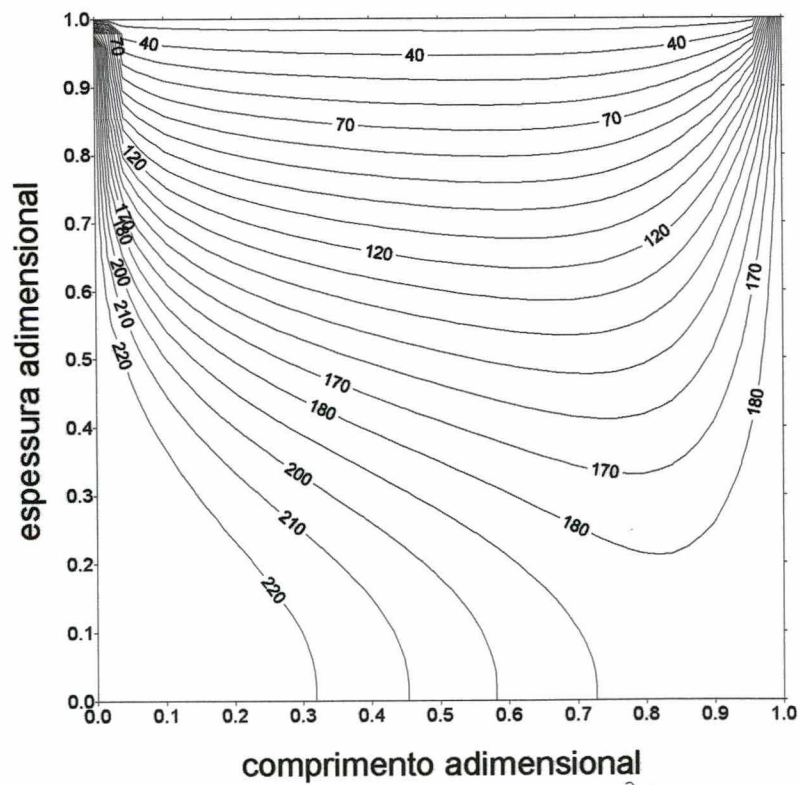


Figura 4.14 - Isotermas em °C para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$.

A figura 4.15 mostra um gráfico de temperatura versus espessura, para diferentes vazões, na posição do comprimento $x = 7,5\text{cm}$. Observa-se que, para uma mesma espessura, a temperatura diminui com o aumento do tempo de preenchimento devido ao maior tempo para a troca de calor por condução. Na curva de $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$, devido aos menores tempos de resfriamento e aos maiores valores de taxa de cisalhamento (figura 4.16), pode-se observar o efeito da dissipação viscosa na figura 4.15 pelo fato dos valores de temperatura, na região onde a taxa de cisalhamento assume os maiores valores, serem maiores que a temperatura de injeção.

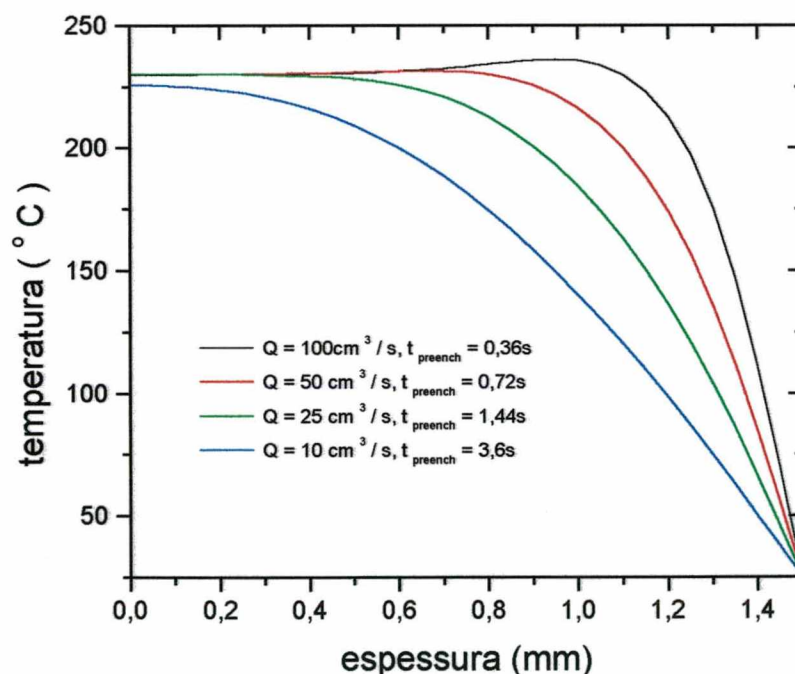


Figura 4.15 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes vazões na posição do comprimento $x = 7,5\text{cm}$.

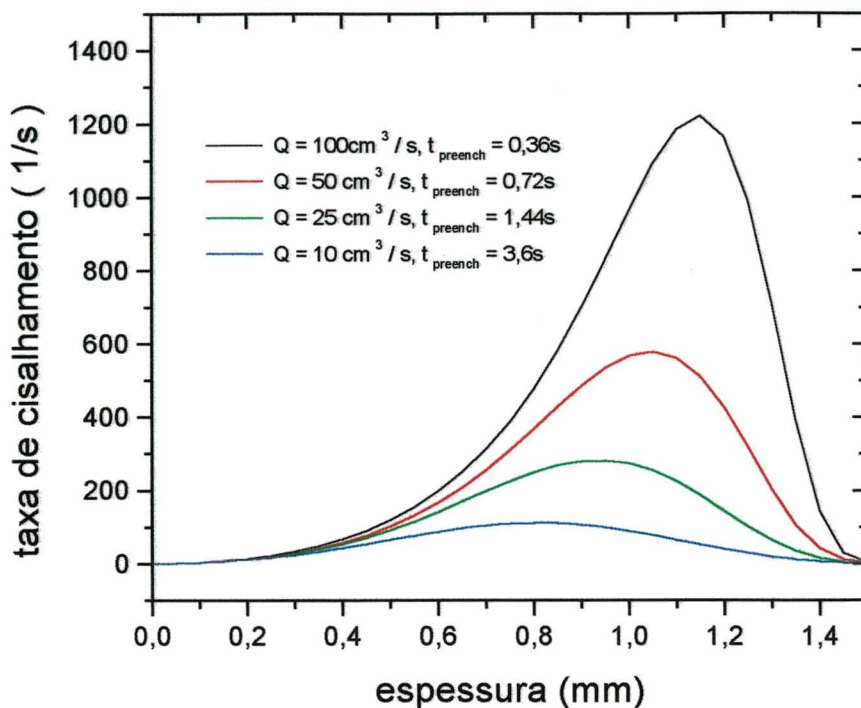


Figura 4.16 - Gráfico de taxa de cisalhamento versus espessura para diferentes vazões na posição do comprimento $x = 7,5\text{cm}$.

A figura 4.17 mostra um gráfico de temperatura versus espessura para diferentes posições na placa. Pode-se observar, por esta figura e pela figura 4.12, o efeito do fluxo em fonte considerado neste trabalho a partir da condição de temperatura uniforme na frente de fluxo. Este efeito pode ser observado pelo fato de, ao longo do eixo x da figura 4.12, as linhas isotérmicas passarem por um mínimo na direção da espessura em uma posição x mais próxima do ponto de injeção. Se esta condição não fosse utilizada, as linhas isotérmicas não passariam por esse mínimo pois não estaria sendo considerado o efeito de que

os elementos de fluido do centro da cavidade próximo à frente de fluxo estariam transportando calor do centro da cavidade para as paredes do molde.

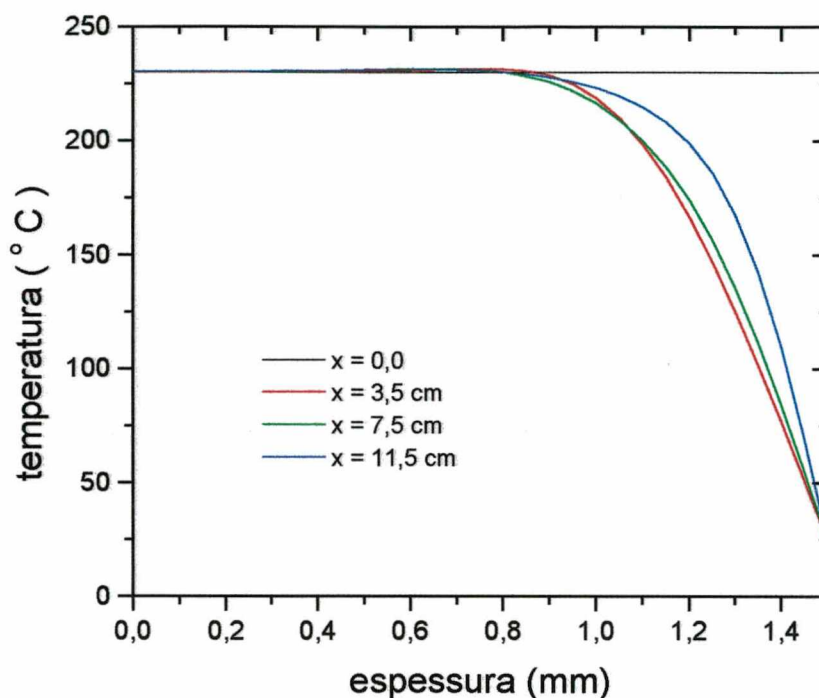


Figura 4.17 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento

A figura 4.18 mostra curvas de velocidade em função da espessura para diferentes vazões na posição do comprimento $x = 7,5\text{cm}$. Pode-se observar que, devido ao aumento da vazão, aumentam os valores de velocidade devido aos menores tempos de preenchimento. Todas as curvas desta figura apresentam uma região de velocidade igual a zero próxima à parede do molde. Este efeito mostra que o material não está mais escoando nesta região, ou seja, solidificou-se[9]. O referido efeito de

velocidade igual a zero próxima à parede pode ser observado também na figura 4.19, onde são mostradas curvas de velocidade em função da espessura para diferentes posições na direção do escoamento. Na entrada, onde a temperatura é uniforme, a velocidade é igual a zero apenas na parede e, devido ao fato da vazão ser constante, a velocidade no centro da cavidade é maior para as curvas onde a região de velocidade zero é maior.

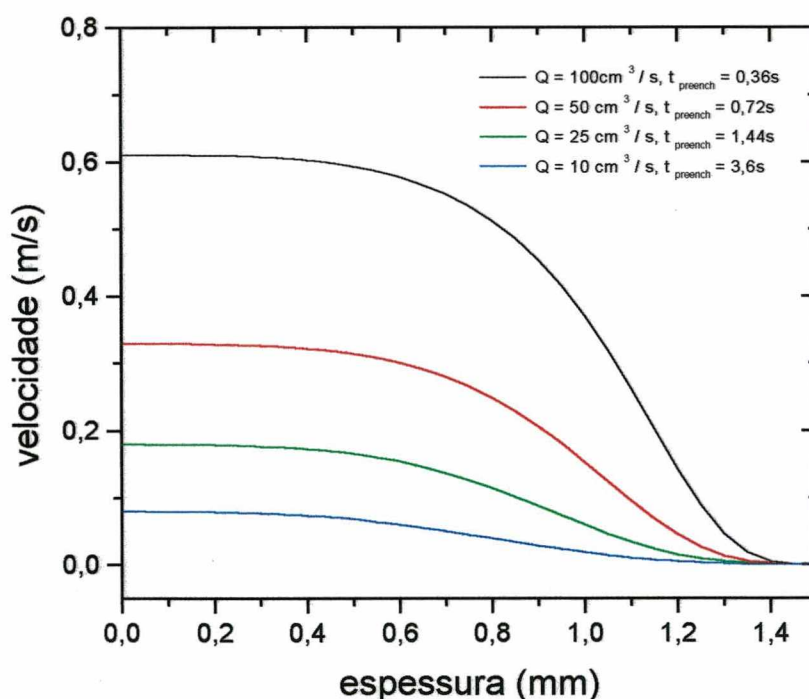


Figura 4.18 - Gráfico de velocidade versus espessura para diferentes vazões na posição do comprimento $x = 7,5$ cm.

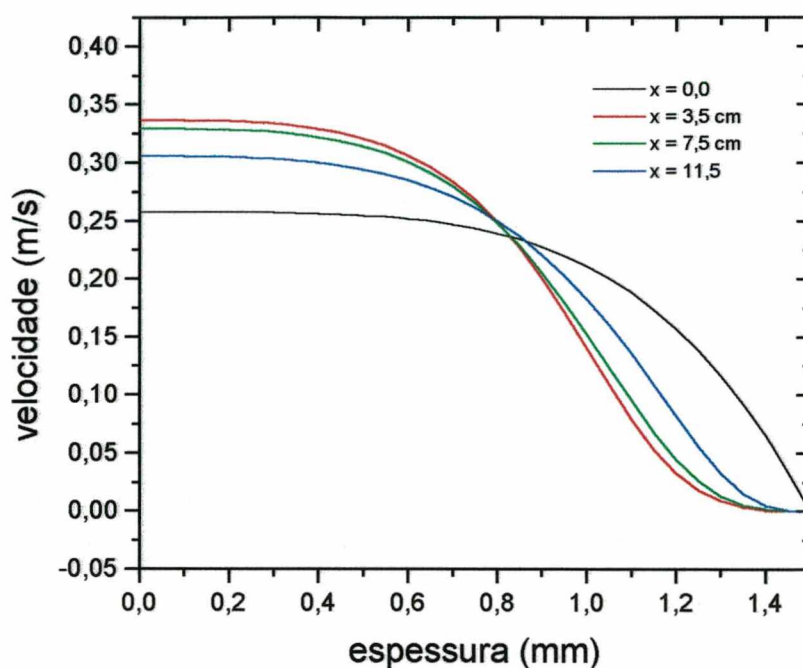


Figura 4.19 - Gráfico de velocidade versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento.

Como os gradientes de velocidade, na região próxima à parede do molde, apresentarem valores próximos de zero, pode-se verificar que a taxa de cisalhamento apresenta valores próximos de zero nesta região, assim como na região central da cavidade, como pode ser observado pelas figuras 4.16 e 4.20.

A figura 4.21 mostra um gráfico de viscosidade versus espessura para diferentes posições na direção da espessura. Comparando-se a figura 4.21 com as figuras 4.17 e 4.20, pode-se observar a dependência da viscosidade com a temperatura e taxa de cisalhamento. Em função da temperatura na entrada ($x = 0,0$)

ser uniforme, a viscosidade mostra a sua dependência com a taxa de cisalhamento. Para as outras posições verifica-se a dependência da viscosidade com a temperatura na região próxima à parede do molde, onde, pela figura 4.17 e 4.21 pode-se observar que a viscosidade é maior para menores valores de temperatura. Na região central, como a temperatura é praticamente uniforme (figura 4.17), a viscosidade será dependente apenas da taxa de cisalhamento. Verifica-se que a viscosidade é menor para as curvas onde a taxa de cisalhamento é maior.

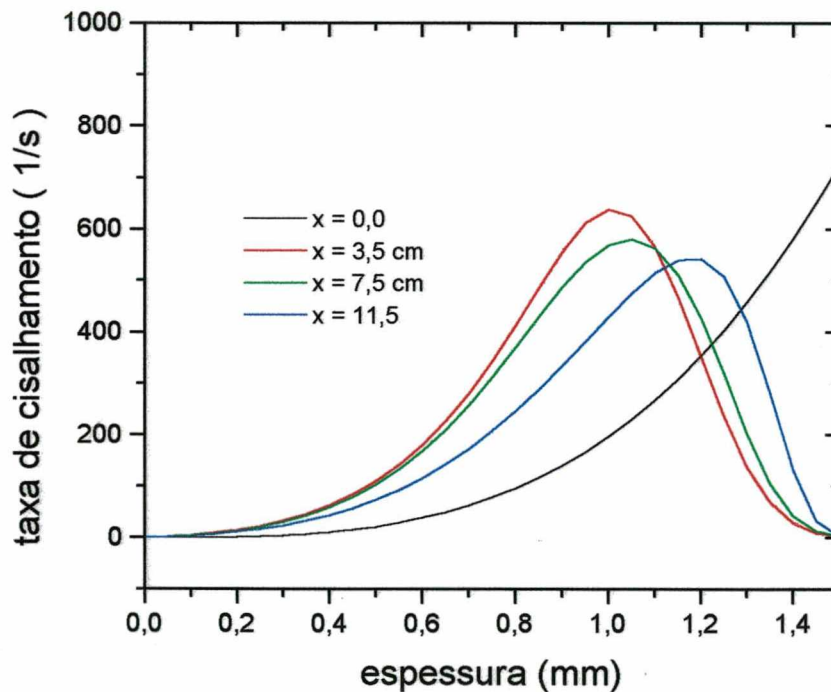


Figura 4.20 - Gráfico de taxa de cisalhamento versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento.

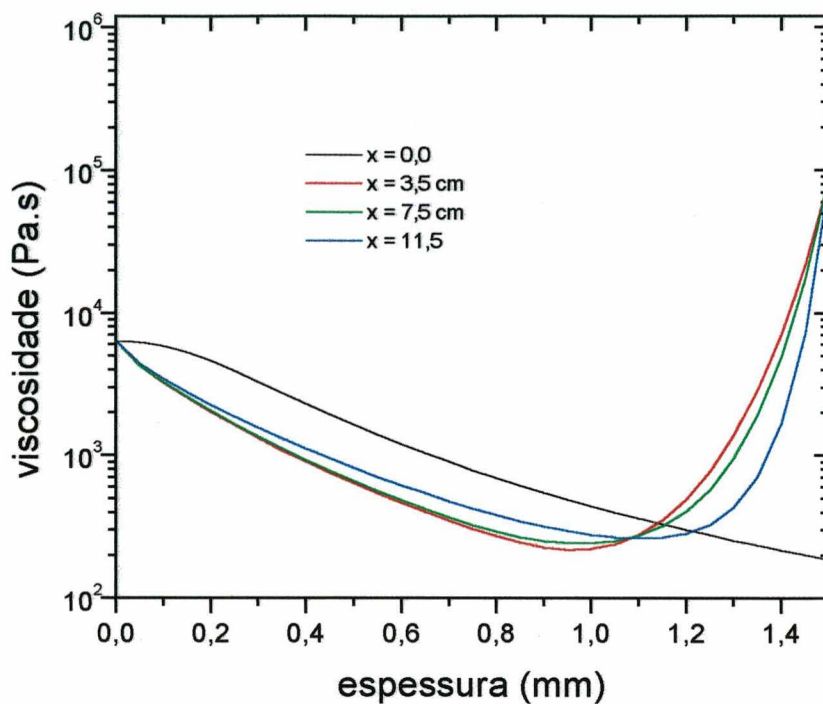


Figura 4.21 - Gráfico de viscosidade versus espessura para diferentes posições na direção do escoamento.

A variação da pressão em função da posição na direção do escoamento, como apresentada na figura 4.22, mostra que os valores de pressão são maiores para vazões maiores, como constatado por Kamal e Lafleur[42]. O fato das curvas da figura 4.22 não serem lineares mostra o caráter não-isotérmico do escoamento[7,42].

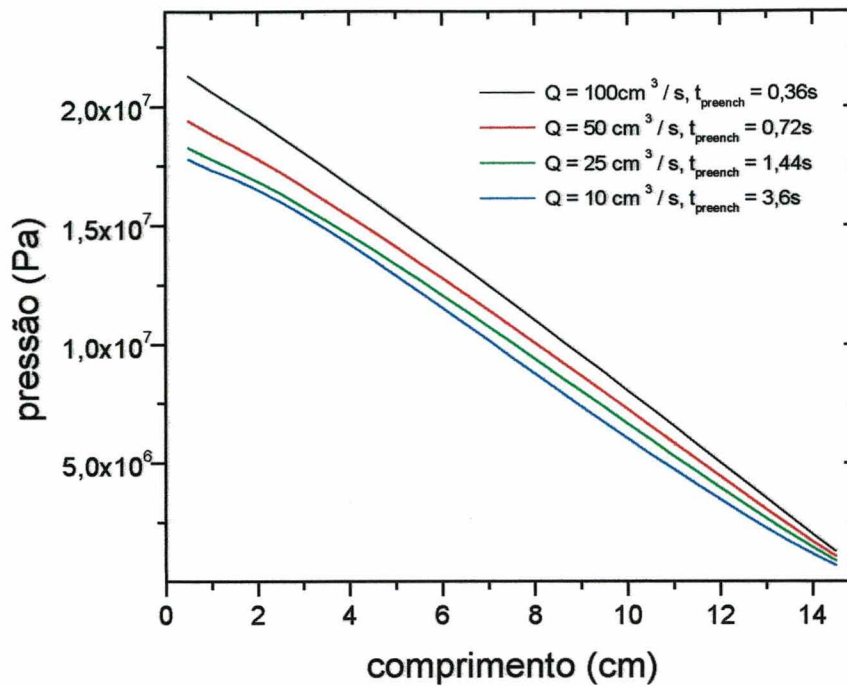


Figura 4.22 - Gráfico da pressão versus posição na direção do escoamento para diferentes vazões.

4.2.3 - Comparação Entre os Modelos de Lei das Potências e Cross Modificado

Foi observada a influência dos modelos de viscosidade de Cross modificado e lei das potências nos resultados da simulação da fase de preenchimento. Os parâmetros desses modelos de viscosidade estão apresentados na seção 4.1.1. As temperaturas de entrada T_0 e do molde T_w utilizadas foram as mesmas utilizadas no caso da seção 4.2.2. As vazões utilizadas foram de $10\text{cm}^3/\text{s}$,

50cm³/s e 100cm³/s. Os resultados foram obtidos para a posição na direção do escoamento igual a 7,5cm.

As figuras 4.23 a 4.25 mostram gráficos de viscosidade versus espessura, para os dois modelos de viscosidade, em diferentes vazões ou tempos de preenchimento. É possível observar uma grande diferença entre os valores obtidos, principalmente nas regiões próximas à parede do molde e próximas ao centro da cavidade, onde a taxa de cisalhamento tende a zero. Esta grande diferença pode ser explicada pelo fato do modelo de lei das potências não considerar a região newtoniana, observada à baixas taxas de cisalhamento, sendo que, para o modelo de lei das potências, a viscosidade tende a um valor infinito quando a taxa de cisalhamento tende a zero (ver eq.2.9), o que não ocorre para o modelo de Cross modificado, que considera a região de viscosidade constante em baixas taxas de cisalhamento.

As figuras 4.26 a 4.28 apresentam gráficos de temperatura versus espessura, para os dois modelos de viscosidade, em diferentes vazões. Pode-se observar que para a determinação do campo de temperaturas praticamente não existe diferenças nos resultados utilizando os modelos de lei das potências e Cross modificado, mesmo para diferentes tempos de preenchimento. Uma ligeira diferença nos valores de temperatura é observada para os casos de $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$ e $100\text{cm}^3/\text{s}$ na região onde a temperatura assume os maiores valores (região onde a temperatura do fundido é maior que a temperatura de entrada).

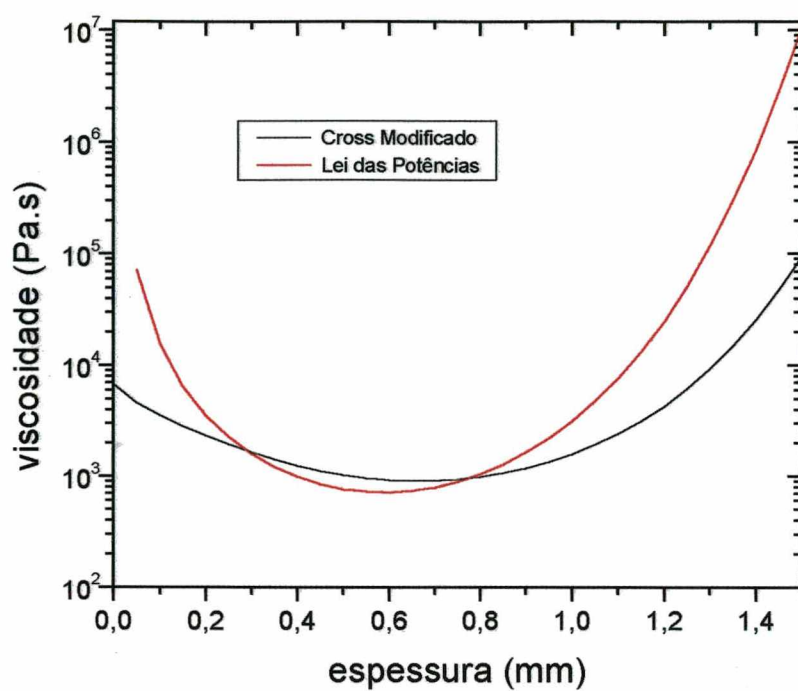


Figura 4.23 - Gráfico de viscosidade versus espessura para os modelos de lei das potências e Cross modificado para $Q=10\text{cm}^3/\text{s}$.

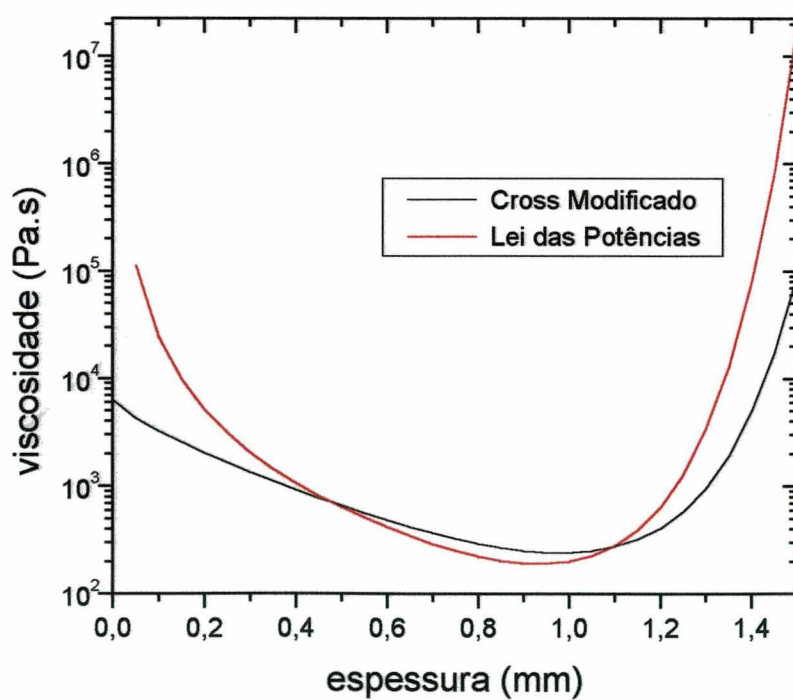


Figura 4.24 - Gráfico de viscosidade versus espessura para os modelos de lei das potências e Cross modificado para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$.

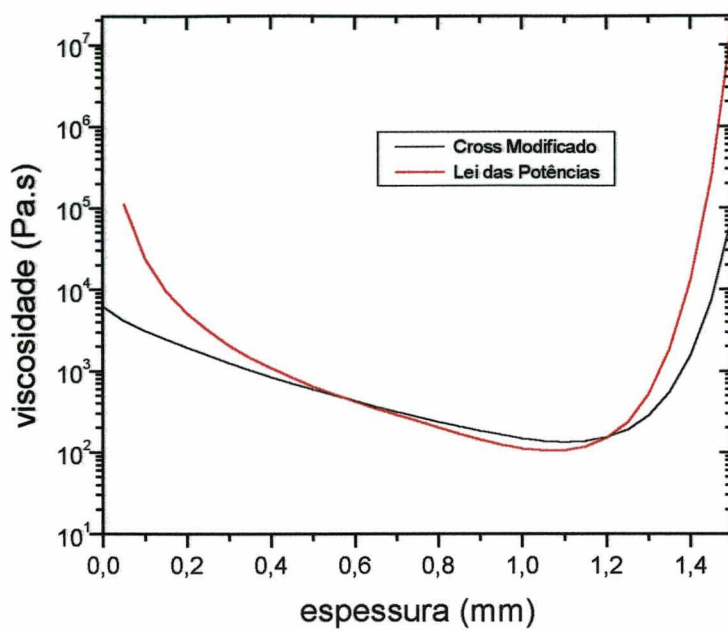


Figura 4.25 - Gráfico de viscosidade versus espessura para os modelos de lei das potências e Cross modificado para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$.

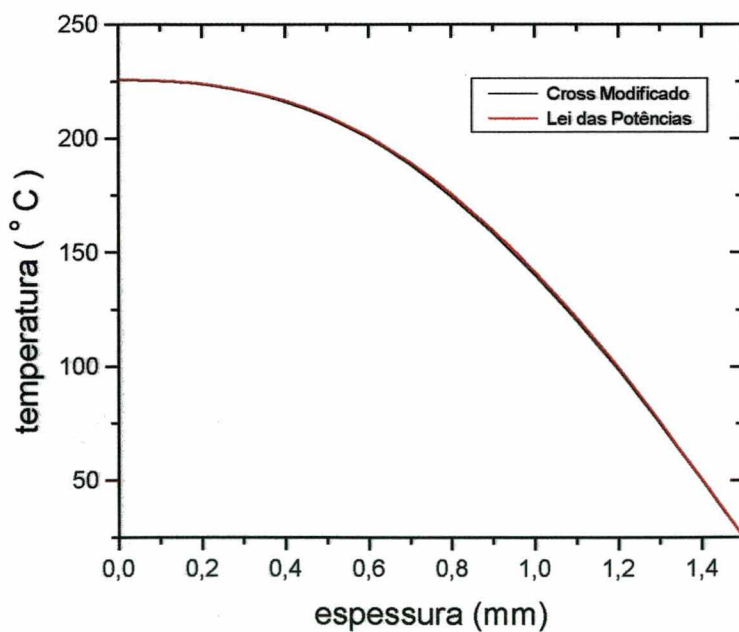


Figura 4.26 - Gráfico de temperatura versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$.

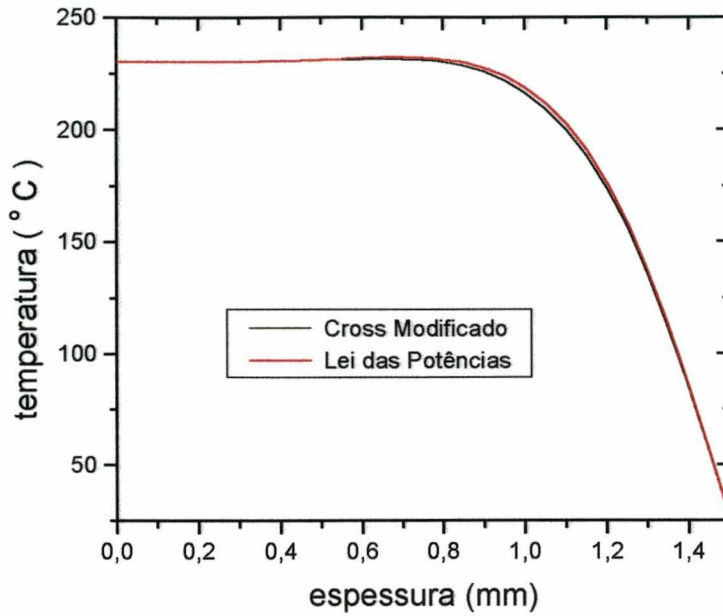


Figura 4.27 - Gráfico de temperatura versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$.

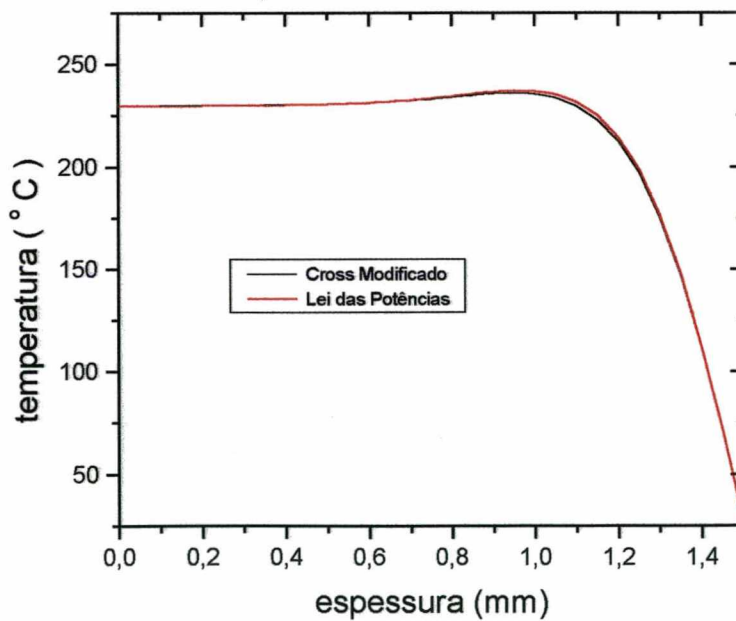


Figura 4.28 - Gráfico de temperatura versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$.

Pelas figuras 4.29 a 4.31, que mostram gráficos de taxa de cisalhamento versus espessura para os dois modelos de viscosidade, pode-se observar que as taxas de cisalhamento assumem um valor máximo maior para o modelo de lei das potências. Esta constatação explica o fato do valor mínimo da viscosidade ser menor para o modelo de lei das potências, pois a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Como as taxas de cisalhamento, utilizando o modelo de lei das potências, apresenta valores maiores na região onde os valores de temperatura para este modelo é ligeiramente maior (figuras 5.27 e 5.28), pode-se sugerir que o efeito da pequena discrepância entre os valores de temperatura das figuras 5.27 e 5.28 está associado ao termo de dissipação viscosa $\eta\dot{\gamma}^2$ da equação da energia.

Os gráficos de velocidade versus espessura, para os dois modelos de viscosidade em diferentes vazões (figuras 4.32 a 4.34), mostram diferenças nos resultados obtidos pelos modelos de Cross modificado e lei das potências. Verifica-se que, para o modelo de lei das potências, a região de velocidade zero (próxima à parede) é maior e a velocidade na região central da cavidade também é maior, o que mostra maiores gradientes de velocidade, como verificado nas figuras 4.29 a 4.31. Pode-se observar que as maiores diferenças nos perfis de velocidade está para tempos de preenchimento menores ($Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$). Para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$ (figura 4.34) as diferenças são bem menores.

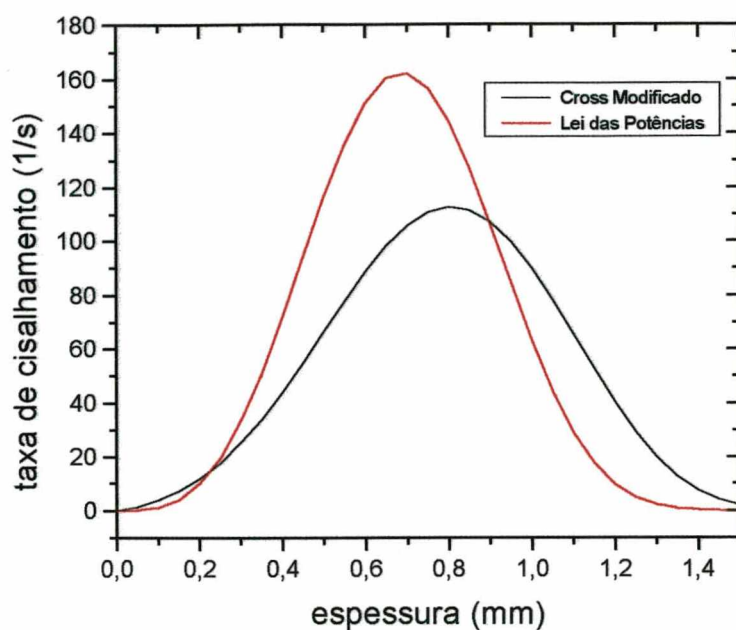


Figura 4.29 - Gráfico da taxa de cisalhamento versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q=10\text{cm}^3/\text{s}$.

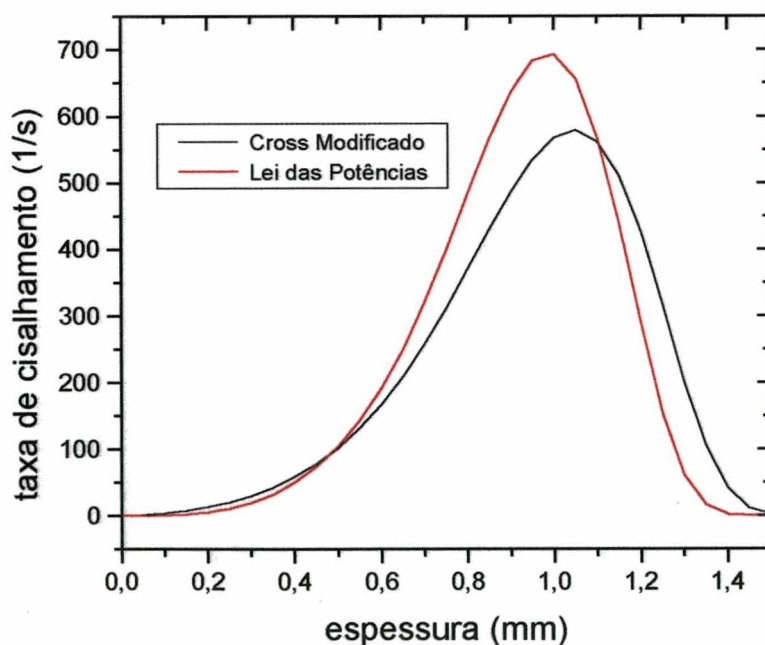


Figura 4.30 - Gráfico da taxa de cisalhamento versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q=50\text{cm}^3/\text{s}$.

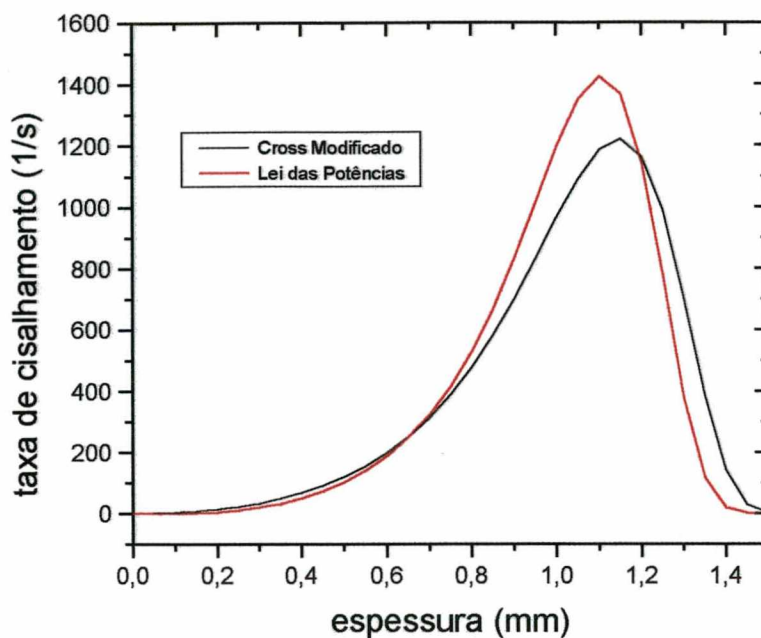


Figura 4.31 - Gráfico da taxa de cisalhamento versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q=100\text{cm}^3/\text{s}$.

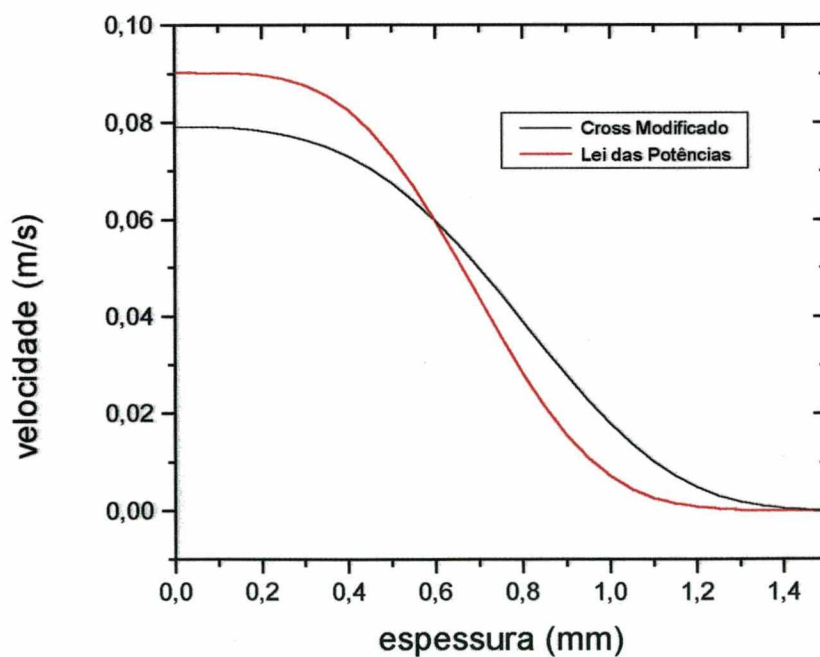


Figura 4.32 - Gráfico de velocidade versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$.

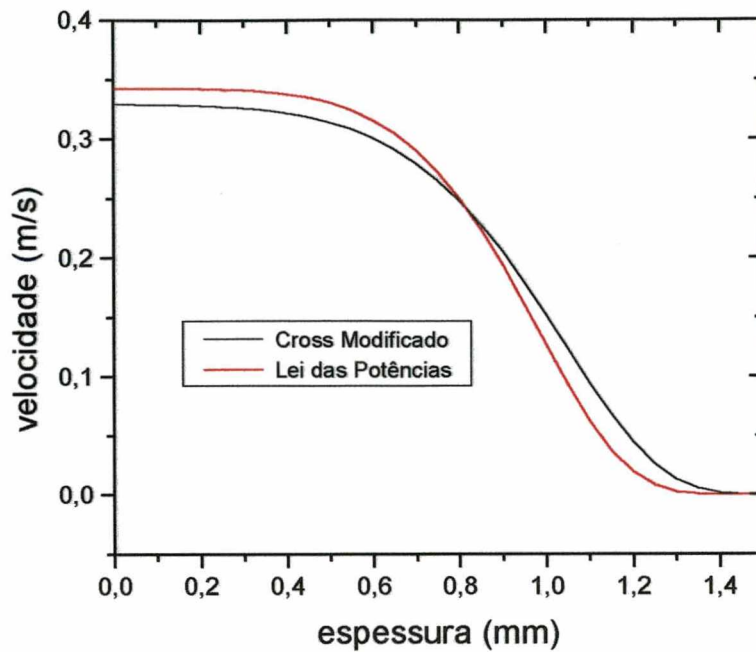


Figura 4.33 - Gráfico de velocidade versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$.

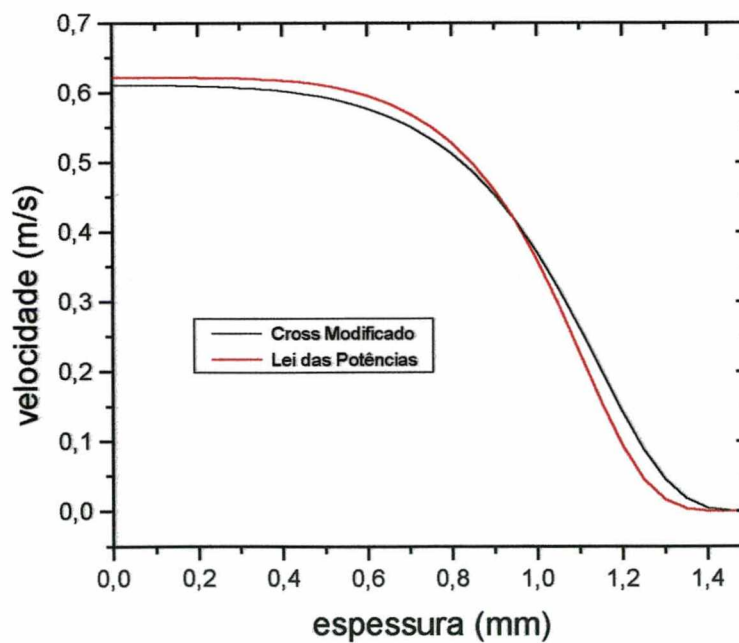


Figura 4.34 - Gráfico de velocidade versus espessura para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$.

Os valores de pressão em função do comprimento para os dois modelos de viscosidade em diferentes vazões podem ser vistos nas figuras 4.35 a 4.37. Pode-se verificar, pela figura 4.36, que os valores de pressão ficaram bastante próximos. No entanto, pela figura 4.35 ($Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$) é observada uma grande diferença nos valores de pressão, onde a pressão assume maiores valores quando o modelo de lei das potências é utilizado. Ao contrário do observado na figura 4.35, para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$ (figura 4.37) os valores de pressão são maiores quando o modelo de Cross modificado é utilizado.

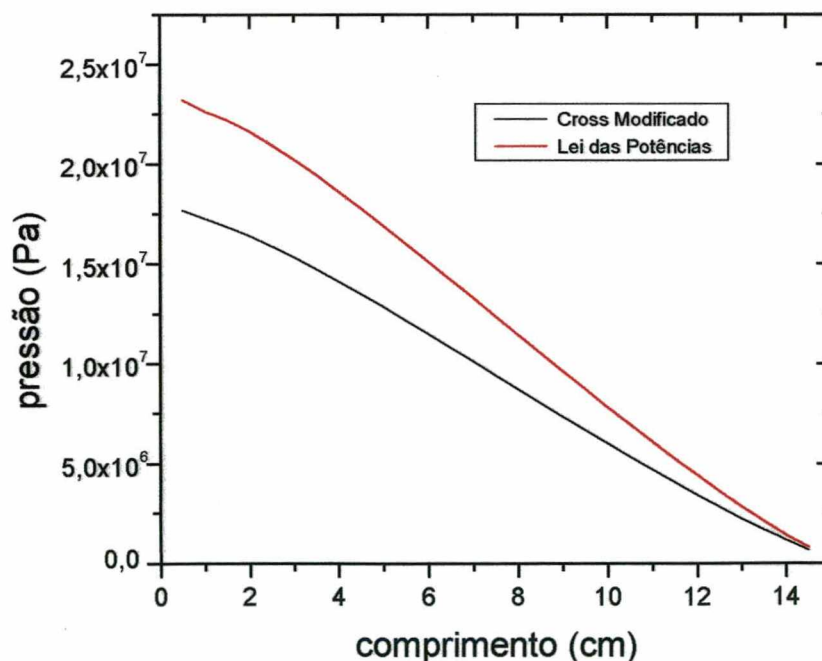


Figura 4.35 - Gráfico de pressão versus comprimento para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$.

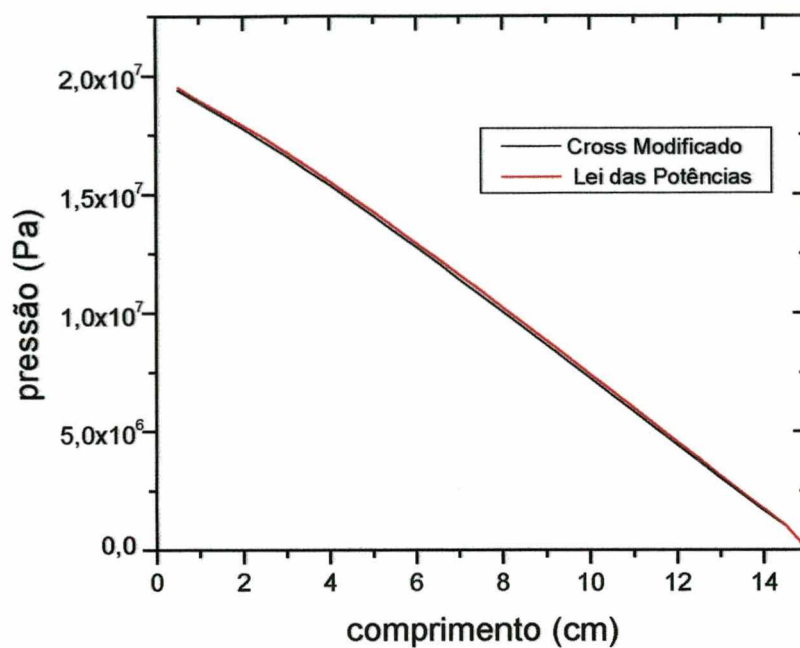


Figura 4.36 - Gráfico de pressão versus comprimento para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 50\text{cm}^3/\text{s}$.

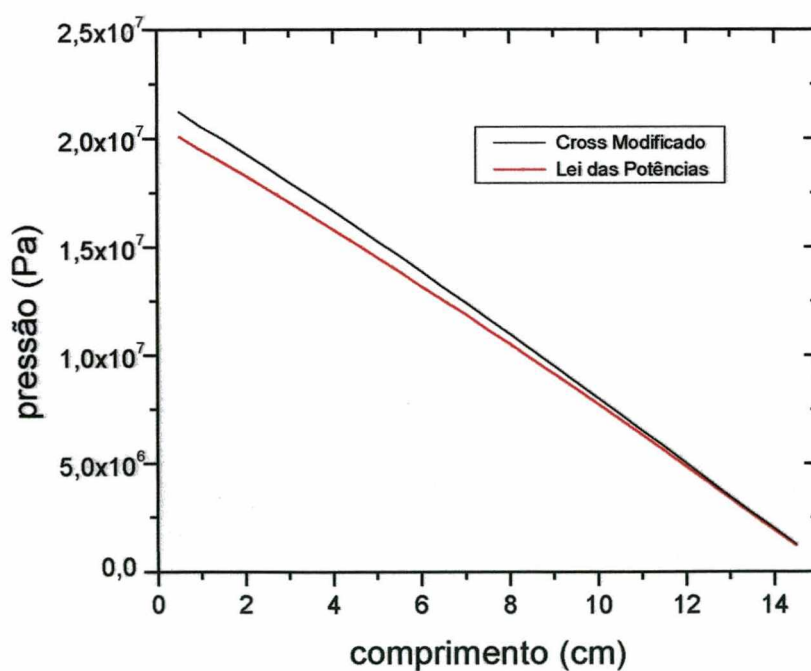


Figura 4.37 - Gráfico de pressão versus comprimento para os modelos de Cross modificado e lei das potências para $Q = 100\text{cm}^3/\text{s}$.

4.2.4 - Fase de Resfriamento

Foi estudada a fase de resfriamento para as mesmas condições de temperatura do molde e do fundido. A vazão utilizada para a fase de preenchimento foi de $50\text{m}^3/\text{s}$. A malha utilizada foi de 31 volumes na direção do escoamento e 51 volumes na direção da espessura.

A figura 4.38 mostra um gráfico de temperatura versus espessura para diferentes tempos de resfriamento na posição $x = 7,5\text{cm}$, onde pode-se observar o resfriamento do material dentro da cavidade. Com a diminuição da temperatura, devido a troca de calor por condução, a cristalização pode iniciar-se. Observa-se, pela figura 4.39, o aumento do grau de cristalinidade ao longo da espessura com o resfriamento do material. Para o tempo de $0,72\text{s}$, que corresponde ao final da fase de preenchimento, pode-se observar que apenas uma pequena região próxima à parede do molde iniciou a cristalização, pois apenas nessa região foram atingidas temperaturas para o início da cristalização. Como o polipropileno é um polímero que cristaliza muito rapidamente[32], verifica-se um grande gradiente de cristalinidade nas regiões entre cristalinidade relativa igual a $0,0$ e $1,0$. Pode-se observar também, que $15,72\text{s}$ de resfriamento foi o suficiente para o polipropileno cristalizar completamente.

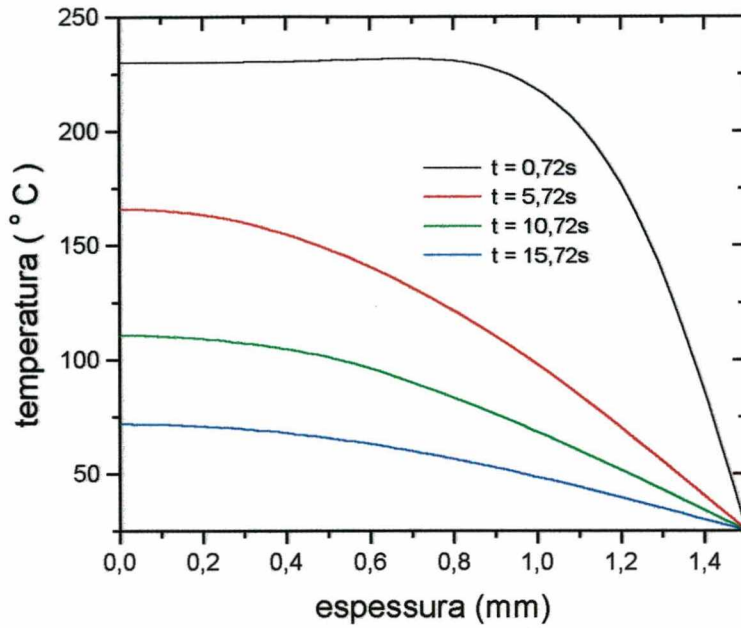


Figura 4.38 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes tempos de resfriamento.

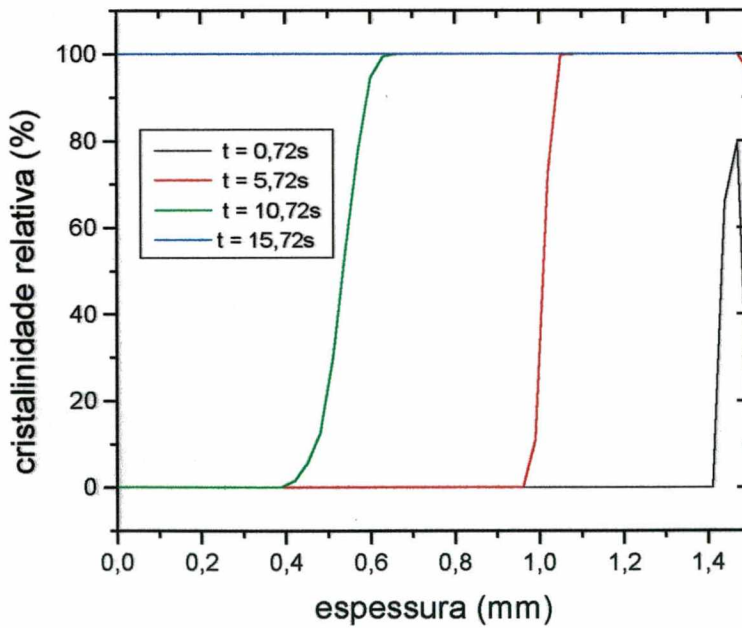


Figura 4.39 - Gráfico de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes tempos de resfriamento.

Gradientes de cristalinidade podem ser observados também na figura 4.40, que mostra um gráfico de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes posições na direção do comprimento x , para um tempo igual a 10,72s. Devido ao campo de temperaturas desenvolvido durante a fase de resfriamento ser diferente na direção do escoamento (ver figura 4.17), pode-se observar diferentes graus de cristalinidade, em diferentes posições na direção x , para o tempo igual a 10s. Para esse tempo, pode-se observar, pela figura 4.41, a distribuição de temperaturas na direção da espessura, para diferentes posições na direção x . Esta figura mostra valores muito próximos das temperaturas nas diferentes posições. Isto era esperado pois, durante a fase de resfriamento, a transferência de calor entre o material e o molde ocorre por condução. Assim, com o passar do tempo, os valores da temperatura vão convergindo para o valor da temperatura do molde.

É importante salientar que na região próxima à parede do molde ocorre cristalização induzida por fluxo, fenômeno não considerado neste trabalho.

A influência do termo de cristalização \dot{H} na determinação do campo de temperaturas pode ser observada nas figuras 4.42 a 4.45, onde foram comparados perfis de temperatura com e sem o termo \dot{H} . Os perfis de temperatura na direção da espessura foram obtidos para diferentes tempos de resfriamento na posição $x = 7,5\text{cm}$.

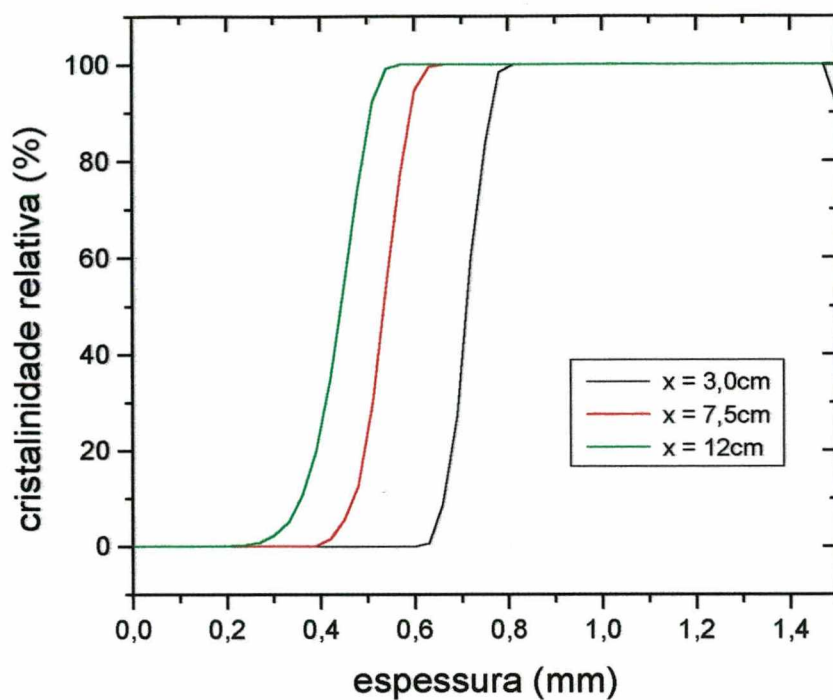


Figura 4.40 - Gráfico de cristalinidade relativa versus espessura para diferentes posições na direção x.

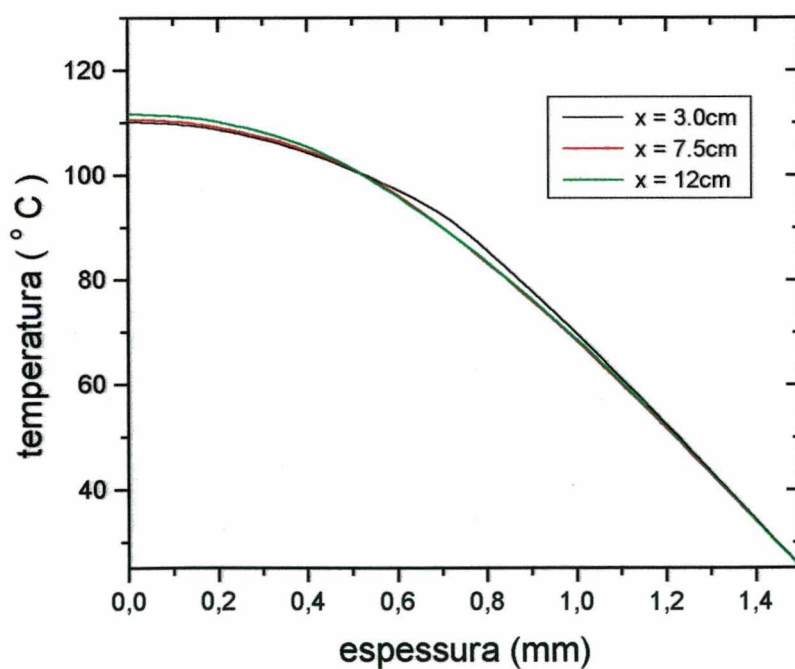


Figura 4.41 - Gráfico de temperatura versus espessura para diferentes posições na direção x.

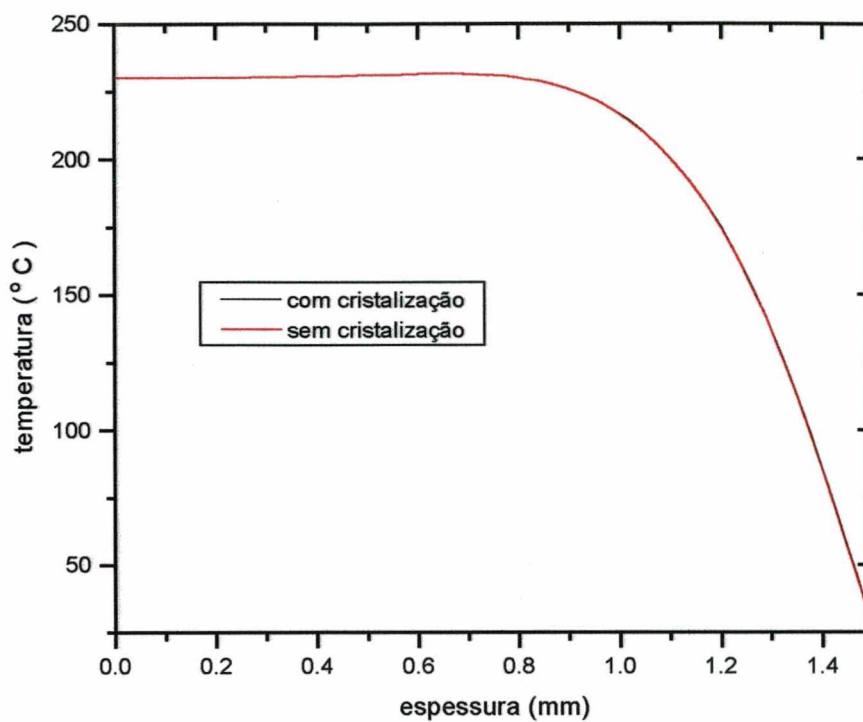


Figura 4.42 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t=0,72s$ (instante em que o molde preencheu).

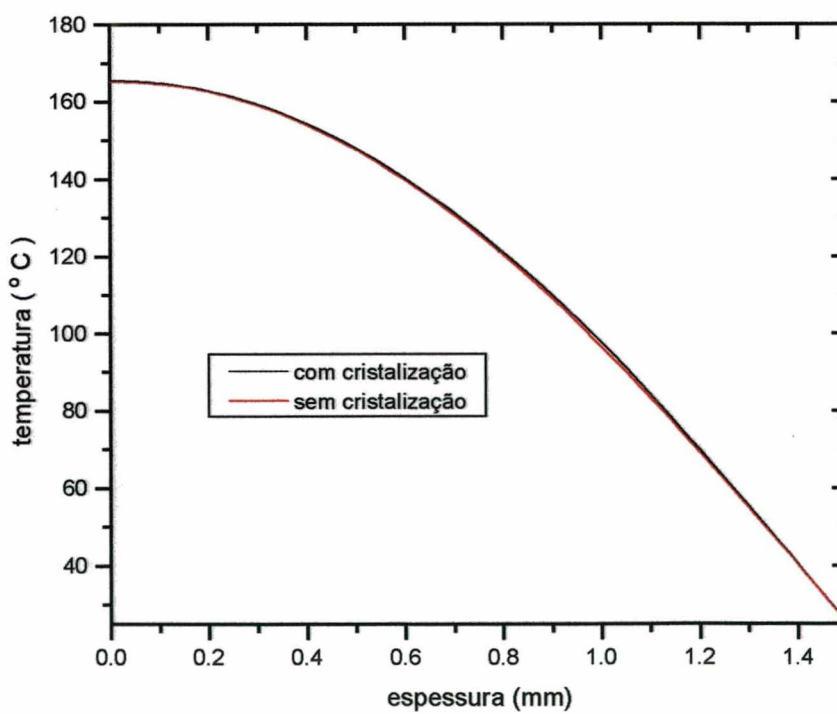


Figura 4.43 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t=5,72s$.

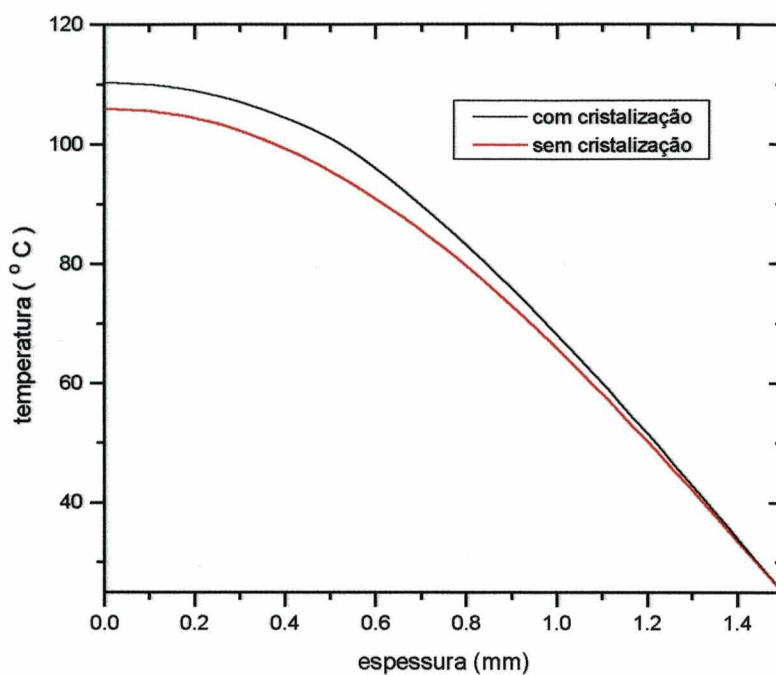


Figura 4.44 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t=10,72s$.

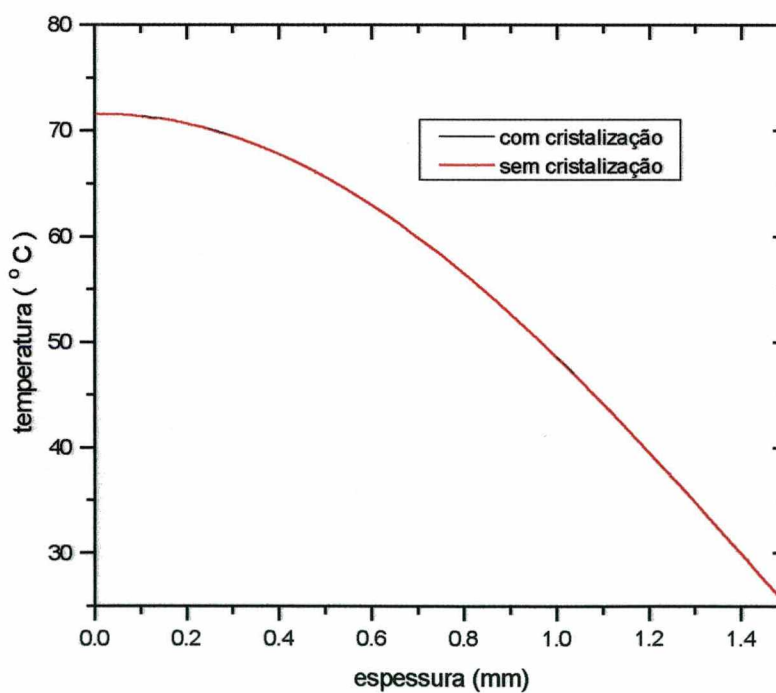


Figura 4.45 - Gráfico de temperatura versus espessura para $t=15,72s$.

Pode-se observar pelas figuras 4.42 e 4.43 que o termo \dot{H} não altera os valores de temperatura para os tempos de resfriamento igual a 0,72 e 5,72. Isto pode ser explicado observando-se a figura 5.39 onde as regiões que estão cristalizando estão próximas à parede do molde, que é a região onde a troca de calor por condução é grande. Pela figura 4.45 não são verificadas diferenças pois o polímero chegou ao seu grau de cristalinidade máximo (ver figura 4.39). Porém, para o tempo de resfriamento igual a 10,72s (figura 4.44) verifica-se que o termo \dot{H} influencia na determinação dos valores de temperatura, devido ao fato do material estar cristalizando numa região próxima ao centro da cavidade, onde a troca de calor por condução é menor.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 - Conclusões

Dentro do que foi apresentado nos capítulos anteriores pôde-se chegar às seguintes conclusões:

1) Através do desenvolvimento do programa computacional foi possível simular as fases de preenchimento e resfriamento de um polímero semicristalino, no caso o polipropileno, em geometria simples considerando a cinética de cristalização. Para este caso, o método dos volumes finitos mostrou-se adequado para a solução da equação da energia.

2) A caracterização do material foi feita utilizando técnicas conhecidas de caracterização de polímeros (DSC e reometria), mostrando uma relativa facilidade de se obter os parâmetros dos modelos utilizados. Quando considera-se um fluido de lei das potências, basta um reômetro capilar para se obter a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, porém, perde-se a informação sobre a região de viscosidade constante na curva viscosidade versus taxa de cisalhamento.

3) Como os parâmetros do modelo de Nakamura são obtidos em taxas de resfriamento bem inferiores ao observado no processo de injeção, existe a necessidade de uma grande extrapolação do modelo para este ser utilizado na simulação. Assim, mesmo para a

região onde o polímero cristaliza-se de forma quiescente, existe a possibilidade da cinética de cristalização descrita pelo modelo de Nakamura não estar concordando com a cinética de cristalização real do polímero.

4) Pela comparação com resultados da literatura pôde-se mostrar a validade do procedimento de cálculo utilizado na simulação.

5) Os resultados da simulação mostraram a capacidade do *software* em obter resultados dos campos de temperatura, pressão, velocidade, taxa de cisalhamento, viscosidade e cristalinidade em diferentes tempos de preenchimento e resfriamento.

6) A partir da comparação dos resultados da simulação utilizando os modelos de lei das potências e Cross modificado foi constatado que, devido ao modelo de lei das potências não considerar a região de viscosidade constante, os resultados da simulação são influenciados pelo modelo de viscosidade utilizado, exceto para o campo de temperaturas onde foi observada pequenas diferenças nos resultados.

7) O termo de cristalização \dot{H} da equação da energia não influencia fortemente na determinação dos valores de temperatura, sendo que, a influência mais forte foi observada para o caso onde a cristalização estava ocorrendo na região próxima à linha de centro do molde.

5.2 -Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuidade do trabalho, diversos trabalhos podem ser realizados. Como sugestões mais imediatas pode-se propor:

- Fazer a verificação experimental em máquina injetora para corroborar os resultados da simulação.
- Simular o processo de injeção considerando a cristalização induzida por fluxo no modelo matemático.
- Procurar fazer desenvolvimentos no *software* no que se refere à interface com o usuário e saída gráfica.

Outras sugestões que podem ser propostas tendo em vista o que foi estudado neste trabalho são:

- Simular o processo de injeção em geometrias mais complexas, onde é necessário considerar o escoamento como sendo bidimensional, além de ser necessário o desenvolvimento de métodos mais sofisticados para o avanço da frente de fluxo e geração de malha.
- Simular o processo de injeção utilizando outras equações constitutivas, como por exemplo, um modelo viscoelástico.

- Procurar simular o processo de injeção considerando o fluxo em fonte e a fase de empacotamento.
- Procurar desenvolver novos modelos de cinética de cristalização que sejam mais adequados para a simulação de processamento de polimeros do que os modelos existentes.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DIHLMAN C. "Simulação e Análise do Preenchimento de Cavidades em Moldes para Injeção de Termoplásticos Utilizando Método Manual e Tecnologia CAE/CAD", Dissertação de mestrado; Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC; 1993
- [2] BLASS A.; "Processamento de Polímeros" Editora da UFSC; Florianópolis; 2.ed.; 1988
- [3] TADMOR, Z.; GOGOS, C.; "Principles of Polymer Processing"; John Willey & Sons - New York; 1979
- [4] CARVALHO, B. M.; "Estudos de Cinética de Cristalização Aplicados ao Processo de Moldagem por Injeção"; exame de qualificação para doutoramento; DEMa-UFSCar; 1995
- [5] KENNEDY. P.; "Flow Analysis of Injection Molds"; Hanser Publisher; 1995
- [6] TANNER, R. I.; "Engineering Rheology"; Clarendon Press - Oxford - Revised Edition; 1992
- [7] BRITO, A. C. G. "Simulação do Escoamento de Termoplásticos em Placas Moldadas por Injeção"; Tese de Doutorado; Universidade do Minho, Portugal; 1995

- [8] ISAYEV, A. I.; CHAN, T. W.; SHIMOJO, K.; GMEREK, M.;
"Injection Molding of Semicrystalline Polymers II - Modeling
and Experiments"; Journal of Applied Polymer Science; v.55;
p.821-838; 1995
- [9] HSIUNG, C. M.; CAKMAK, M.; "Computer Simulation of
Crystallinity Gradients Developed in Injection Molding of
Slowly Crystallizing Polymers"; Polymer Engineering and
Science; v.31; p.1372-1395; 1991
- [10] CHIANG H. H.; HIEBER C. A.; WANG K. K.; "A Unified
Simulation of the Filling and Postfilling Stages in Injection
Molding Part 1: Formulation"; Polymer Engineering and
Science; v.31;p.116-124; 1991
- [11] ISAYEV, A. I.; HIEBER, C. A.; "Toward a Viscoelastic
Modelling of the Injection Molding of Polymers"; Rheologica
Acta; v.19; p.168-182; 1980
- [12] WHITE, J. L. "Principles of Polymer Engineering Rheology";
John Willey & Sons - New York; 1990
- [13] BIRD R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. "Dynamics of
Polymeric Liquids - Vol.1 Transport Phenomena"; John Willey &
Sons; 2.ed; 1987

- [14] TADMOR, Z.; "Molecular Orientation in Injection Molding";
Journal of Applied Polymer Science; v.18; p.1753-1772; 1974
- [15] HIEBER C. A.; SHEN S. F.; "A Finite-Element/Finite-
Difference Simulation of The Injection-Molding Filling
Process"; Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics; v.7; p.1;
1980
- [16] VAN WIJGAARDEN, H.; DIJKSMAN, J. F.; WESSELING, P.; "Non-
Isothermal Flow of a Molten Polymer in a Narrow Rectangular
Cavity"; Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics; v.11;
p.175-199; 1982
- [17] DEALY J. M.; "Rheometers for Molten Plastics"; Van Nostrand
Reinhold Company; New York; 1982
- [18] DEALY, J. M.; BROADHEAD, T. O. "Process Rheometers for
Molten Plastics: A Survey of Existing Technology" Polymer
Engineering & Science - v.33; p. 1513-1523; 1993
- [19] HIEBER, C. A. "Melt Viscosity Characterization and Its
Application to Injection Molding"; in Injection and
Compression Molding Fundamentals; cap. 1; ed. Avraam I.
Isayev; Marcell Dekker, Inc.; New York; 1987

- [20] COYLE, D. J.; BLAKE, J. W.; MACOSKO, C. W.; "The Kinematics of Fountain Flow in Mold Filling"; AICHE Journal; v.33; p.1168-1177; 1987
- [21] GOGOS, C. G.; HUANG, C.; "The Process of Cavity Filling Including the Fountain Flow in Injection Molding"; Polymer Engineering and Science; v.26; p.1457-1466; 1986
- [22] SAIU, M.; BRUCATO, V.; PICCAROLO, S.; TITOMANLIO, G.; "Injection Molding of iPP"; International Polymer Processing VII; p.267-273; 1992
- [23] BROWN, M. E.; "Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications"; London, Chapman and Hall; New York; 1988
- [24] BILLMEYER, F. "Textbook of Polymer Science"; John Willey & Sons; New York; 1984
- [25] HOFFMAN, J. D.; DAVIS, G. T., LAURITZEN, J. I. Em "Treatise on Solid State Chemistry"; edited by N. B. Hannay; vol.3; cap.7; Plenum Press; New York; 1976
- [26] SPERLING, L. H.; "Introduction to Physical Polymer Science"; 2.ed; John Willey & Sons; New York; 1992

- [27] SCHULTZ, J.; **"Polymer Materials Science"**; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey; 1977
- [28] VARGA, J. **"Review: Supramolecular Structure of Isotactic Polypropylene"** Journal of Materials Science; v.27; p.2557-2579; 1992
- [29] PATEL, R. M.; SPRUIELL, J. E.; **"Crystallization Kinetics During Polymer Processing - Analysis of Available Approaches for Process Modeling"**; Polymer Engineering and Science; v.31; p.730-738; 1991
- [30] NAKAMURA, K; KATAYAMA, K.; AMANO, T.; **"Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of The Isokinetic Condition"**; Journal of Applied Polymer Science; v.17; p.1031-1041; 1973
- [31] CHAN, T. W.; ISAYEV, A. I.; **"Quiescent Polymer Crystallization: Modeling and Measurements"**; Polymer Engineering and Science; v.34; p.461-471; 1994
- [32] ISAYEV, A. I.; CHAN, T. W.; SHIMOJO, K.; GMEREK, M.; **"Injection Molding of Semicrystalline Polymers. I. Material Characterization"**; Journal of Applied Polymer Science; v.55; p.807-819; 1995

- [33] EDER, G.; JANESCHITZ-KRIEGL, H.; LIEDAUER, S.;
**"Crystallization Process in Quiescent and Moving Polymer Melts
Under Heat Transfer Conditions"**; Progress in Polymer Science;
v.15; p.629-714; 1990
- [34] JANESCHITZ-KRIEGL, H.; EDER, G.; **"Basic Concepts of
Structure Formation During Processing of Thermoplastics
Materials"**; J. Macromol. Sci. - Chem; A27; p.1733-1756; 1990
- [35] FLESCMANN, E.; ZIPPER, P.; JANOSI, A.; GEYMAYER, W.;
KOPPELMAN J.; SCHURZ, J.; **"Investigations of the Layered
Structure of Injection-Molded Polypropylene Discs and of Its
Behavior in Tensile Tests"**; Polymer Engineerin & Science;
v.29; p. 835-843; 1989
- [36] KANTZ, M. R.; NEWMAN, H. D.; STIAGLE, F. H. **"The Skin-Core
Morphology and Structure-Property Relationships in Injection-
Molded Polypropylene"**; Journal of Applied Polymer Science;
v.16; p.1249-1260; 1972
- [37] MENICICK, Z.; FITHCMUN, D. R. **"Texture of Injection-molded
Polypropylene"**; Journal of Polymer Science: Polymer Phys.Ed.;
v.11; p.973-989; 1973

- [38] FUJIYAMA, M.; WAKINO, T.; "Distribution of Higher-Order Structures in Injection-Molded Polypropylenes"; Journal of Applied Polymer Science; v.43; p.57-81; 1991
- [39] MIDDLEMAN, S. "Fundamentals of Polymer Processing"; Mc-Graw Hill, Inc.; New York; 1977
- [40] CHIANG, H. H.; HIEBER, C. A.; WANG, K. K.; "A Unified Simulation of the Filling and Postfilling Stages in Injection Molding. Part II: Experimental Verification"; Polymer Engineering and Science; v.31; p.125139; 1991
- [41] LAFLEUR, P. G.; KAMAL, M. R.; "A Structure-Oriented Computer Simulation of the Injection Molding of Viscoelastic Crystalline Polymers Part I: Model with Fountain Flow, Packing, Solidification"; Polymer Engineering and Science; v.26; p.92-102; 1986
- [42] KAMAL; M. R.; LAFLEUR, P. G.; "A Structure-Oriented Computer Simulation of the Injection Molding of Viscoelastic Crystalline Polymers Part II: Model Predictions and Experimental Results"; Polymer Engineering and Science; v.26; p.103-110; 1986

- [43] SATO, T.; RICHARDSON, S. M.; "Numerical Simulation of the Fountain Flow Problem for Viscoelastic Fluids"; Polymer Engineering and Science; v.35; p.805-812; 1995
- [44] KAMAL, M. R.; GOYAL, S. K.; CHU, E.; "Simulation of Injection Molding Filling of Viscoelastic Polymer with Fountain Flow"; AIChE Journal; v.34; p.94-106; 1988
- [45] KAMAL, M. R.; CHU, E.; LAFLEUR, P.G; RYAN M.E; "Computer Simulation of Injection Mold Filling for Viscoelastic Melts with Fountain Flow"; Polymer Engineering and Science; v.26; p.190-196; 1986
- [46] LIU, S.; "A New Viscoelastic Phase-Transformation Model to Simulate the Injection-Molding Residual Stress"; Journal of Applied Polymer Science; v.62; p.1537-1550; 1996
- [47] NGUYEN, K. T.; KAMAL, M. R.; "Analysis of the Packing Stage of a Viscoelastic Melt"; Polymer Engineering and Science; v.33; p.665-674; 1993
- [48] TANGUY, P. A.; GRYGIEL, J. M.; "A Slightly Compressible Transient Finite Element Model of the Packing Phase in Injection Molding"; Polymer Engineering and Science; v.33; p.1229-1237; 1993
- [49] BRITO, A. M.; CUNHA, A. M.; POUZADA, A. S.; CRAWFORD, R. J.; "Predicting the Skin-Core Boundary Location in Injection

Moldings"; International Polymer Processing; VI; p.370-377;
1991

[50] PATANKAR, S.; **"Numerical Heat Transfer and Fluid Flow"**;
Hemisphere Publishing Corporation; Washington; 1980

[51] MALISKA, C. R.; **"Transferência de Calor e Mecânica dos
Fluidos Computacional"**; LTC - Livros Técnicos e Científicos
Editora S.A.; Rio de Janeiro; 1995