

Marcos Cunha Reis Rodrigues Sampaio

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO
NA ESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
ESPUMAS ESTRUTURAIS INJECTADAS COM
AGENTES EXPANSORES QUÍMICOS**

Tese submetida à Universidade do Minho
para a obtenção do Grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Polímeros na Área
de Processamento de Polímeros

Universidade do Minho

2004



Agradecimentos

Ao meu supervisor Professor António Cunha todo o apoio fornecido e o tempo dedicado ao acompanhamento deste trabalho, sem os quais não seria possível a elaboração do mesmo.

Ao Dr. Julio Viana a disponibilidade que sempre demonstrou em colaborar na tentativa de levar a bom porto este desafio.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia de Polímeros, especialmente á Eng^a Cristina Silva e Eng^o Maurício Malheiro pelo apoio técnico fornecido, na produção e preparação das amostras.





Resumo

A qualidade de uma espuma estrutural, produzida em moldação por injeção de baixa pressão é extremamente dependente das condições de processamento utilizadas na sua produção. Este trabalho, recorrendo às técnicas experimentais de Taguchi, quantifica a influência que as principais variáveis operatórias têm, na capacidade de expansão, estrutura e comportamento mecânico deste tipo de produtos.

Utilizando o método de moldação por injeção de baixa pressão e polipropileno aditivado com 1% de azodicarbonamida, foram produzidos discos injectados ao centro, fazendo variar entre dois níveis as temperaturas do molde, do fundido e dos canais quentes, as velocidades de injeção e de rotação do parafuso, a contra-pressão e a espessura da impressão.

Com recurso a softwares de análise de imagem e de previsão de enchimento e à microscopia óptica, foi possível comparar estruturalmente as amostras produzidas e relacioná-las posteriormente com o comportamento mecânico, quando solicitadas à tracção e compressão uniaxial e à flexão em três pontos.





Abstract

The quality of an injection moulding structural foam is strongly dependent of the processing conditions used. In this work, Taguchi techniques were used in order to relate the structure and mechanical behaviour with the main processing conditions.

Using the low pressure injection moulding technique and polypropylene with 1% wt. of Azodicarbonamide, were produced centre gated discs, varying between two levels the temperatures of the mould, melt and hot runners, injection and screw rotation speeds, back-pressure and cavity thickness.

With image analysis and filling prediction software and optic microscopy was possible to compare the structure of the produced samples and to relate them with the mechanical behaviour when tested to uniaxial tensile tests, uniaxial compression tests and three point bending flexural tests.





Nomenclatura utilizada

a – Raio de uma esfera

A – Constante do material

A_m – Área de medição

A_S – Área superficial

B – Constante do material

c – Concentração molar

C – Constante do material

C_0 – Concentração de gás

Ca – Índice de capilaridade

C_p – Calor específico do material

$C_{plast.}$ – Curso de plasticização do material

D – Difusividade do gás através de um polímero

D^* - Difusividade da fase amorfa do polímero

da – Variação de raio

d_b – Diâmetro do bico de injeção ou ataques de moldes de canais quentes

dL – Variação do comprimento da bolha

D_p – Diâmetro do parafuso da injectora

dp – Diferencial de pressão

dt – Diferencial de tempo

E_C – Módulo à compressão

E_F – Módulo à flexão

E_T – Módulo à tracção

f – factor de frequência de as moléculas de gás juntarem os núcleos

h – Espessura da impressão / moldação

h_{s1} – Espessura de casca superior





h_{s2} – Espessura de casca inferior

H – Constante da lei de Henry

H_0 – Constante pré-exponencial da constante lei de Henry

k – Constante de Boltzman

k_t – Condutividade térmica do polímero

K – Constante da lei de potência

L – Metade do comprimento da bolha

L_b – comprimento do bico de injeção ou ataque dos canais quentes

m_a – massa das amostras

m_p – massa de uma partícula de agente expensor

N_0 – Taxa de nucleação homogénea

N_1 – Taxa de nucleação heterogénea

n_b – Número de bicos de injeção ou ataques de moldes de canais quentes

N_f – Densidade celular

n_p – Número de poros

N_p – Número de partículas de agente expensor

P – Pressão

P_f – Pressão do fundido

P_g – Pressão do gás

P_i – Pressão de injeção

Q - Débito

R – Constante dos gases perfeitos

$R(x)$ – Raio local de uma bolha ovalizada

r_1 – Raio da bolha 1

r_2 – Raio da bolha 2

r_b – Raio teórico de uma bolha gerada por uma partícula de agente expensor

r_p – Raio de uma partícula de agente expensor





S – Solubilidade do gás num polímero

S^* – Solubilidade do gás na fase amorfa do polímero

$t_{inj.}$ – Tempo de injeção

t_s – Tempo de solidificação

T – Temperatura

T_C – Temperatura crítica do gás

T_f – Temperatura do fundido

T_m – Temperatura do molde

T_X – Temperatura de não fluxo do material

U_d – Energia de activação para a difusividade

U_S – Energia de activação para a solubilidade

U_x – Componente de velocidade em x

U_y – Componente de velocidade em y

U_z – Componente de velocidade em z

V_b – Velocidade média em bicos de injeção ou ataques de moldes de canais quentes

V_g – Volume de gás gerado por uma partícula de agente expansor

V_p – Volume de uma partícula de agente expansor

$V_{pol.}$ – Volume de polímero

$V_{imp.}$ – Volume da impressão

$V_{gás}$ – Volume de gás

X – Grau de cristalinidade dos polímeros

α - Ângulo de inclinação de uma bolha ovalizada

$\alpha_{ef.}$ – Difusividade térmica efectiva média do material polimérico

β - Factor de mobilidade da cadeia

ΔG – Energia livre de Gibbs

ΔP – Queda de pressão





$\Delta P_{1,2}$ – Diferencial de pressões entre duas bolhas

δ - Espessura da parede solidificada

ρ_{AE} – Massa volúmica do agente expensor

ρ_P – Massa volúmica do polímero

ρ_E – Massa volúmica da espuma

σ - Tensão superficial da interface gás – polímero

γ - Taxa de corte

η - Viscosidade

Ω - Linha de centro da bolha ovalizada

τ - Factor de impedância geométrica

θ - Ângulo de contacto da interface polímero – aditivo – gás

ϕ - Porosidade





Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Nomenclatura utilizada	IV
1 – Introdução	1
2 – Moldação por injeção com agentes expansores químicos	2
2.1 – Injeção de baixa pressão	2
2.2 – Injeção de alta pressão	3
3 – Agentes expansores	5
3.1 – Tipos de agentes expansores	6
3.2 – Agentes expansores químicos	6
3.3 – Azodicarbonamidas	8
4 – Teorias da expansão	11
4.1 – Formação ou nucleação da bolha	11
4.1.1 – As funções do agente nucleante	12
4.1.2 – A influência do tamanho da partícula nas dimensões da bolha	15
4.1.3 – Conceito de solubilidade e difusividade	16
4.1.4 – A queda de pressão na nucleação celular	20
4.2 – Crescimento da bolha	23
4.3 – Estabilização da estrutura	27
5 – Procedimento experimental	28
5.1 – Composto de moldação	28





5.2 – Preparação do equipamento de injeção	29
5.3 – A ferramenta produtiva	30
5.4 – Método de preparação e recolha de dados	32
6 – Apresentação dos resultados	39
7 – Análise e discussão dos resultados	52
7.1 – Influência das variáveis operatórias na estrutura	52
7.1.1 – Análise de resultados	52
7.1.2 – Discussão dos resultados por variável	55
7.1.3 – Simulação da fase de injeção	63
7.2 – Influência da estrutura nas propriedades mecânicas	67
7.2.1 – Ensaio de tracção	67
7.2.2 – Ensaio de flexão	68
7.2.3 – Ensaio de compressão	70
8 – Conclusões	72
9 – Considerações para trabalhos futuros	73
10 – Referências bibliográficas	74





1 – Introdução

De uma forma geral, as espumas estruturais de célula aberta ou fechada de natureza térmoplástica ou termoendurecível, iniciam-se com microbolhas isoladas numa matriz polimérica. O desenvolvimento subsequente da morfologia da espuma desejada é dependente de muitos factores, tais como:

- a presença de superfícies de restrição
- dimensões dos ataques e dos canais de alimentação
- condições de processamento
 - temperatura do fundido
 - natureza do campo de tensões
 - velocidade de arrefecimento
 - taxa de descompressão
 - pressão do fundido
- propriedades dos materiais
 - viscosidade do polímero
 - concentração de gás
 - natureza do nucleante
 - solubilidade do gás no polímero
 - coeficiente de difusão do gás para nucleação das bolhas





2 - Moldação por injeção com agentes expansores químicos

Em moldação por injeção convencional, prevalecem dois tipos de processos de produção de espumas estruturais com agentes expansores químicos:

- Injeção de baixa pressão
- Injeção de alta pressão

O termo pressão empregue, está associado ao nível de pressões desenvolvido na impressão que origina a geometria a moldar.

2.1 - Injeção de baixa pressão

As espumas estruturais moldadas, são produzidas pela decomposição de um agente expensor pré-seleccionado num determinado polímero matriz, com posterior injeção de um volume de material inferior ao volume da impressão (aproximadamente 75%). O gás gerado pelo agente expensor, provoca a expansão do polímero contra as paredes do molde, garantindo o posterior preenchimento da impressão. Uma vez que o molde não é completamente cheio de material durante a fase de injeção, a pressão resultante é apenas gerada pelo agente expensor, designando-se, por esta razão, um processo de baixa pressão.

Comparativamente com a injeção de alta-pressão, esta técnica permite a utilização de ferramentas mais baratas uma vez que as forças de fecho envolvidas são mais reduzidas. Por isso, é comum a utilização de moldes de alumínio.





Uma das limitações desta técnica é a impossibilidade de controlar a percentagem de gás que se perde pela frente de fundido para o ambiente, durante o enchimento da cavidade. Isto acontece, por princípios termodinâmicos e tem consequências directas na massa e na qualidade superficial das peças moldadas. Para contrariar este efeito, estão actualmente disponíveis soluções comerciais que permitem a geração de uma contra-pressão de gás na impressão. Deste modo, promove-se a permanência do gás no seio do material durante a fase de enchimento.

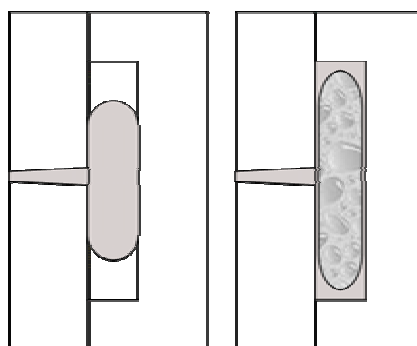


Figura 1 - Esquema do processo de injeção de baixa pressão

2.2 - Injecção de alta-pressão

O mesmo tipo de composto, também pode ser utilizado em máquinas ou moldes especiais através da técnica de alta pressão. Neste caso, a cavidade é completamente cheia sendo geradas pressões típicas da moldação por injeção convencional. Uma casca sólida de material é gerada pelo choque térmico resultante do contacto do material com o molde, sendo a expansão do núcleo obtida pela movimentação de placas que ampliam as dimensões da impressão. As vantagens da utilização desta técnica, são, a obtenção de cascas mais espessas, melhor reprodução da impressão e uma qualidade superficial elevada. É possível regular a densidade do produto final, através do controlo apertado do movimento de expansão, ou efectuando a





combinação de secções sólidas, onde é necessária resistência mecânica, com redução de massa em zonas não críticas da peça. Contudo, é frequente a presença de uma marca testemunha associada ao início do movimento do molde.

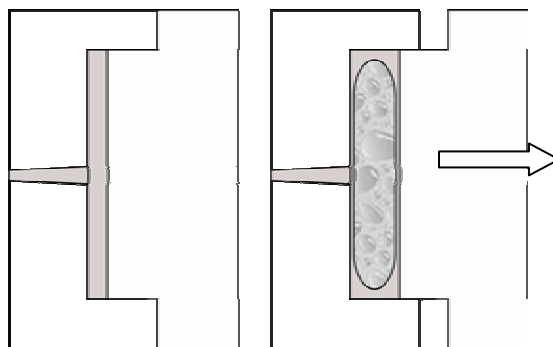


Figura 2 - Esquema do processo de injeção de alta pressão

Em qualquer uma das técnicas descritas, a utilização de azodicarbonamida como agente expensor, inibe a utilização de ferramentas fabricadas em ligas de cobre-berílio, uma vez que para períodos prolongados de utilização, este material é corroído pelos compostos resultantes da decomposição desta substância.

São recomendadas ventilações generosas, para permitir a extracção de gás em excesso e para possibilitar o enchimento completo do molde pela acção da pressão do gás. São frequentes escapes de gases entre os 0.1 e os 0.25 mm. Contudo, como não é ainda possível prever esta fase por modelação, recomenda-se a determinação experimental das suas localizações e profundidades ideais.



3 - Agentes expansores

Os compostos poliméricos comuns não contêm na sua constituição agentes voláteis que vaporizem sob a acção da temperatura e/ou pressão. Por isso, na produção de espumas é necessário incorporar na mistura, agentes expansores em quantidades controladas por forma a obter espumas com as densidades desejadas. Os agentes expansores são, tipicamente, compostos químicos que se decompõem nas condições de processamento do fundido. O bicarbonato de sódio, com pequenas quantidades de ácido cítrico ou tartárico, ou a azodicarbonamida (agente expansor utilizado neste trabalho), normalmente disponíveis em pó, são exemplos deste tipo de agentes. Utilizam-se directamente nos equipamentos de produção, através da sua mistura física com o granulado da matriz polimérica.

Para além da expansão, que se associa a reduções de massa e custos de produção, a utilização destes compostos, permite um aumento de rigidez capacidade de isolamento e propriedades acústicas. Este tipo de materiais, têm igualmente boas capacidades lubrificantes permitindo melhorias significativas nos tempos de ciclo, a eliminação de chupados e de tensões residuais [1].

A obtenção de uma boa espuma, exige uma perfeita combinação do agente expansor com o polímero matriz e a optimização das condições de processamento utilizadas.





3.1 - Tipos de agentes expansores

Existem comercialmente três classes de agentes expansores:

1. **Agentes expansores físicos**, de baixo custo como o azoto, dióxido de carbono, hélio ou hidrogénio e com aplicação directa no polímero fundido por compressão.
2. **Agentes expansores voláteis**, tipicamente líquidos com baixa temperatura de ebulição, como os clorofluorcarbonados ou a água, utilizados tipicamente na produção de espumas de baixa densidade
3. **Agentes expansores químicos**, químicos puros que se decompõem nas condições de processamento do fundido.

3.2 – Agentes expansores químicos

O desenvolvimento de agentes expansores químicos de decomposição numa pré-determinada gama de temperaturas, iniciou-se na década de 50. Contudo, a comercialização de plásticos de engenharia durante a década de 60, o crescimento da produção industrial de espumas estruturais verificado na década de 70 e a necessidade de os incorporar em polímeros de elevado desempenho, dinamizou fortemente a investigação e desenvolvimento de novos compostos.

Estes compostos, tipicamente no estado sólido, são misturados com o polímero a espumar e alimentados directamente na tremonha passando pelo cilindro e terminando a sua função no molde.





O aquecimento no interior do cilindro, provoca a decomposição térmica do material de expansão. A reacção de decomposição é característica do agente expensor utilizado.

Pode ser:

- a) Endotérmica (absorção de calor)
- b) Exotérmica (gerando calor)

o que cria uma subclassificação para os agentes expansores químicos. Os agentes expansores endotérmicos, produzem CO_2 , enquanto que os agentes exotérmicos na sua maioria, libertam N_2 .

O gás gerado pelo agente expensor é disperso na matriz do fundido. Contudo, não é tipicamente considerada uma solução miscível ou homogénea. De facto, a solubilidade ou miscibilidade do líquido é influenciada pelo tipo de polímero e condições de processamento (pressão e temperatura).

A utilização de aditivos como retardadores de chama, anti-oxidantes, pigmentos, cargas e estabilizadores de U.V., influenciam as propriedades de solubilidade. Consequentemente, afectam as energias superficiais ou tensões superficiais que promovem a compatibilidade (mistura consistente), ou destabilizam o fundido promovendo a separação (colapso da espuma produzida).

Pelas razões descritas, um dos principais critérios de selecção de um agente expensor, é a gama de temperaturas a que se decompõe. Se a sua temperatura de decomposição for bastante inferior à de processamento do material, o gás gerado vai ser perdido através da tremonha. Por outro lado, se a temperatura for superior à de processamento do material, ou o agente expensor não actua totalmente. Neste último





caso, a temperatura do material terá de ser elevada, o que potenciará a degradação ou a redução excessiva da viscosidade, que impossibilitará uma geração controlada da espuma.

O volume de gás gerado por unidade de massa de agente expensor, é outro factor importante. Agentes expansores que geram elevadas quantidades de gás, têm uma relação qualidade/preço melhor do que aqueles que geram quantidades pequenas.

3.3 - Azodicarbonamidas

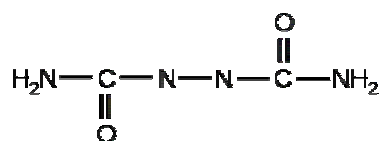


Figura 3 - Estrutura química da azodicarbonamida

Da reacção entre a hidrazina e ureia, resulta a hidrazodicarbonamida que após oxidação com dicromato, nitratos, dióxido de nitrogéneo ou clorina, dá origem à azodicarbonamida. É também designada por azobisformaldeído, sendo um sólido cristalino com cor amarelada, que se decompõe para produzir um volume de 220-240 cm³/g de gás. Ao contrário de outros agentes expansores, não suporta a combustão e os seus resíduos de decomposição são brancos, inodores e não tóxicos.



Os produtos de decomposição típicos são (percentagens mássicas):

- 33% (gasosa)
 - 62% (N₂)
 - 35% (CO)
 - 3% (NH₃ e CO₂)
- 67% (resíduos sólidos)

A temperatura de decomposição varia entre os 195-216°C, mas por adição de activadores como o cádmio ou o zinco, estes valores podem ser reduzidos para cerca dos 150°C.

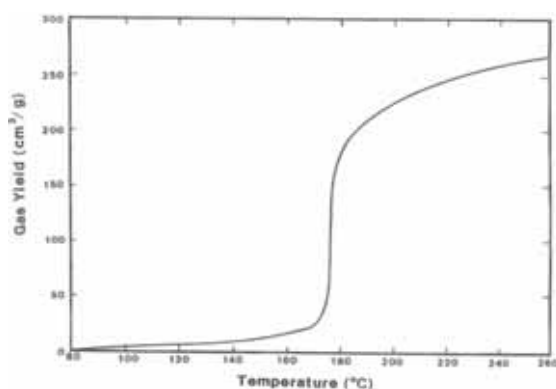


Figura 4 - Curva de activação típica de uma azodicarbonamida [2]

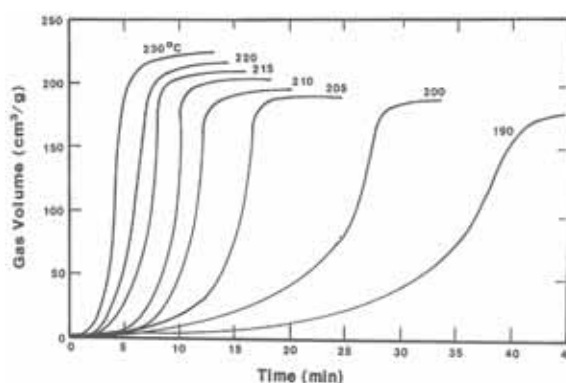


Figura 5 - Curvas características das taxas de libertação de gás em função da temperatura para as azodicarbonamidas [2]

Depois de atingida a temperatura de decomposição, quanto mais elevada ela for, maior será o volume de gás gerado num igual período de tempo (figura 5). É afectado pela presença de humidade, sendo descritas bibliograficamente reacções de hidrólise a temperaturas elevadas na presença de ácidos ou bases na produção de bi-ureia, azoto ou dióxido de carbono [3].





A temperatura de activação, é igualmente influenciada pela estrutura molecular do polímero a espumar. São referidos na literatura os exemplos do PVC e das poliolefinas, cujos picos de activação rondam respectivamente os 175 e 195°C.

É um agente expensor relativamente barato, com possibilidade de aplicação na maioria dos plásticos de grande consumo, ou de engenharia. Contudo, apresenta alguns problemas no seu processamento [2]:

- Geração de amónia, que potencia a degradação dos moldes e impossibilita a sua aplicação em produtos que contactem bens de consumo alimentar.
- Por reacção com alguns materiais pode amarelecer a peça moldada.
- Um dos compostos de degradação da azodicarbonamida é o monóxido de carbono (CO), responsável por náuseas, falta de apetite ou cefaleias nos operadores dos respectivos processos industriais.





4 - Teorias da expansão

Os processos de geração de uma espuma são extremamente dependentes do processo utilizado na sua produção.

Em moldação por injeção é onde reside maior complexidade, porque o fundido é sujeito a elevadas quedas de pressão, ao longo do escoamento, reduções bruscas de temperatura e perfis de tensões não uniformes. Tipicamente, os perfis de pressões, temperaturas e tensões são decrescentes e dependentes do tempo. Os termoplásticos para serem moldados e expandidos, têm que ser aquecidos, sendo posteriormente arrefecidos para solidificar e estabilizar a espuma.

A produção de uma espuma, considera sempre três estágios de desenvolvimento:

- Formação ou nucleação da bolha
- Crescimento da bolha
- Estabilização da estrutura

4.1 – Formação ou nucleação da bolha

O primeiro passo na produção de uma espuma é a formação de bolhas de gás no interior da fase líquida. Termodinamicamente existem dois processos de gerar bolhas:

- Nucleação homogénea
- Nucleação heterogénea





Na nucleação homogénea, a geração de uma bolha ocorre espontaneamente quando a temperatura do fluido se encontra bastante acima da temperatura de ebulição do material. Este efeito, pode ser igualmente provocado, pela rápida descompressão do fundido, obtendo-se efeito idêntico ao da abertura de bebidas carbonatadas.

A nucleação heterogénea, é provocada termodinamicamente. Neste processo, a microbolha é gerada na superfície de contacto de uma partícula estranha num líquido.

4.1.1 - As funções do agente nucleante

De uma forma geral, as espumas estruturais de termoplásticos ou termoendurecíveis, de célula aberta ou fechada, com membrana ou células reticuladas, iniciam-se com microbolhas isoladas numa matriz polimérica.

O processo de expansão da azodicarbonamida é gerado por uma reacção exotérmica, ou seja, com libertação de calor. Os pontos de sobreaquecimento provocados pela decomposição química, actuam temporariamente como pontos de nucleação. Partículas de agente expansor que não actuou ou os seus resíduos de decomposição, também actuam como agentes nucleantes.

Os agentes nucleantes, podem ser especialmente eficazes, por possibilitarem uma significativa redução da tensão superficial na interface entre o líquido e a partícula sólida, ou por criarem microvazios nessa interface (figura 6).



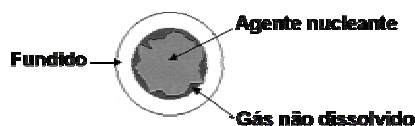


Figura 6 - Microvazios em torno de partículas nucleantes

Os agentes nucleantes podem ser:

- Passivos
- Activos

Os agentes nucleantes passivos, apenas possibilitam zonas de tensão superficial reduzida, para as quais o gás pode migrar e ser absorvido. Muitos dos aditivos adicionados aos polímeros, podem actuar como agentes nucleantes passivos, assim como pigmentos e cargas. A única condição necessária, é a redução da energia livre do sistema. Um exemplo de nucleantes activos são os agentes expansores químicos. A decomposição do expansor, produz uma determinada quantidade de gás que permanece absorvido nos resíduos por este gerado.

As dimensões da partícula nucleante são de extrema importância neste processo. A maioria dos agentes expansores, são fornecidos sob a forma de pós extremamente finos, com dimensões típicas entre 1 e 50 μm .

Enquanto que as partículas grandes favorecem poucos pontos de nucleação, as finas têm tendência a aglomerar ou a ser rapidamente absorvidas pela bolha em crescimento. O tamanho das partículas e a percentagem de incorporação na mistura, tem igualmente um efeito lubrificante, que não só reduz tensões de corte como melhoram a fluidez do material, justificando a possibilidade de redução da temperatura de processamento dos materiais entre 10 e 20°C, para a maioria dos processos.





As taxas de nucleação homogénea e heterogénea podem então ser definidas por [4]:

$$N_0 = C_0 f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{homo}}}{k T}\right)$$

Equação 1 – Taxa de nucleação homogénea

$$N_1 = C_1 f_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{het}}}{k T}\right)$$

Equação 2 - Taxas de nucleação heterogénea

$$\Delta G_{\text{homo}} = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta P^2}$$

Equação 3 - Energia Livre de Gibbs para a nucleação homogénea

$$\Delta G_{\text{het}} = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta P^2} f(\theta)$$

Equação 4 - Energia livre de Gibbs para a nucleação heterogénea

C - Concentração de moléculas de gás (m^3/g)

T - Temperatura (K)

f - Factor de frequência das moléculas de gás juntarem os núcleos

k - Constante de Boltzman (J/K)

ΔG - Energia livre de Gibbs (J)

σ - Tensão superficial da interface gás - polímero (N/m)

ΔP - Pressão de gás utilizada para difundir o gás no polímero (N/m^2)

$$f(\theta) = \left(\frac{1}{4}\right)(2 + \cos(\theta))(1 - \cos\theta)^2$$

θ - Ângulo de contacto da interface polímero - aditivo - gás

Pelas expressões anteriores, é possível verificar que existe uma relação exponencial entre a pressão de saturação e a taxa de nucleação. A energia de activação que inibe a nucleação é drasticamente reduzida na presença de aditivos ou cargas, o que aumenta a taxa de nucleação e conseqüentemente, o número de bolhas geradas.





4.1.2 - A influência do tamanho da partícula nas dimensões da bolha

Teoricamente, cada partícula de pó deve-se decompôr na totalidade, gerando o gás de expansão. A geração de gás por partícula pode ser estimado, assumindo que cada partícula é uma esfera. Assim sendo, o volume de cada partícula de pó é dado por:

$$V_P = \frac{4}{3} \pi r_P^3$$

V_P - Volume da partícula (cm³)
 r_P - Raio da partícula (cm)

Equação 5 - Volume de uma partícula de agente expensor

A massa de cada partícula de pó é dada por:

$$m_P = \rho_{AE} \times V_P = \rho_{AE} \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_P^3$$

m_P - Massa da partícula (g)
 ρ_{AE} - Massa volúmica do agente expensor (g/cm³)

Equação 6 - Determinação da massa de cada partícula de pó

O número de partículas por grama de agente expensor é dado por:

$$N_p = \frac{1}{m_p}$$

N_p - número de partículas por grama de agente expensor

Equação 7 - Número de partículas por grama de agente expensor

O tamanho teórico da bolha, gerado pela decomposição de uma partículas é dado por:

$$V_g = \frac{4}{3} \times \pi \times r_b^3$$

V_g - Volume de gas libertado por uma partícula de agente expensor (cm³)
 r_b - Raio teórico da bolha (cm)

Equação 8 - Dimensões teóricas da bolha gerada por uma partícula de agente expensor





4.1.3 - Conceito de solubilidade e difusividade

Idealmente um agente expansor deve ser moderadamente solúvel no polímero e deve ter baixos coeficientes de difusão e permeação. Gases com elevados coeficientes de difusão, são muitas vezes classificados como gases “fugitivos”. De facto, embora se dispersem facilmente no polímero durante o processamento, escapam rapidamente do seio do material durante o processo de expansão.

Solubilidade

A solubilidade é uma medida do potencial de diluição. Representa uma medida estática da quantidade máxima de gás adquirida pelo fundido. Os gases são solúveis em polímeros sólidos ou líquidos. A extensão da solubilidade depende se a molécula de gás se encontra no volume livre que rodeia o polímero, ou se faz parte de uma microbolha. Se for fornecido mais gás do que aquele que pode ser dissolvido no polímero, formam-se microbolhas associadas a pequenas partículas (agentes nucleantes). O seu tamanho inicial, é determinado pelo diferencial de pressão do gás contido na bolha e o que a rodeia, seguindo o princípio de Rayleigh.

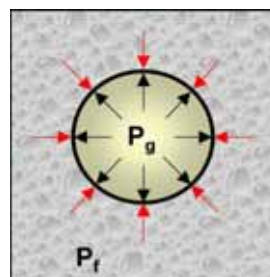
$$P_g \geq P_f + \frac{2\sigma}{r_b}$$

P_g – Pressão do gás no interior da bolha (Pa)

P_f – Pressão do fundido (Pa)

σ - Tensão superficial do líquido (N/m)

r_b - Raio da bolha (m)



Equação 9 – Equação de Rayleigh

Figura 7 - Esquema do princípio de Rayleigh





Para a maioria dos polímeros, o volume de gás dissolvido (solubilidade), é linearmente dependente da pressão do gás a uma dada temperatura. Esta dependência é conhecida como a Lei de Henry.

$$S = H \times P$$

S - Solubilidade (cm³/g)
H - Constante da lei de Henry (cm³/g Pa)
P - Pressão (Pa)

Equação 10 - Lei de Henry

A constante da lei de Henry é dependente da temperatura, de acordo com a equação:

$$H = H_0 \times e^{-\frac{U_s}{RT}}$$

H₀ - Constante pré - exponencial (cm³/g Pa)
U_s - Energia de activação para a solubilidade (J/mol)
R - Constante dos gases perfeitos (J/mol K)
T - Temperatura do polímero (K)

Equação 11 - Constante da lei de Henry

Foi determinado, que para qualquer polímero amorfo:

$$\ln H = -2.338 + 2.706 \times \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \quad T_c - \text{Temperatura crítica do gás (K)}$$

Equação 12 - Constante da lei de Henry para a solubilidade dos gases em qualquer polímero amorfo

As curvas de solubilidade, definem o limite superior de saturação de gás num polímero. A uma dada temperatura, uma quantidade adicional de gás vai residir no polímero, sob a forma de microbolhas. A dependência que o limite de solubilidade tem da pressão e temperatura é importante para definir a quantidade de gás que permanece em solução, à medida que o fundido é despressurizado.





Difusividade

A difusão é uma medida da velocidade relativa a que uma molécula se move através de sólidos ou líquidos e representa a mobilidade dependente do tempo ou transferência de massa através de um sistema. A migração do material, ocorre por potencial químico. A sua propriedade física primária designa-se coeficiente de difusão ou difusividade. É uma característica de cada combinação gás/polímero e segue uma relação de Arrhenius com a temperatura.

$$D = D_0 \times e^{-\frac{U_d}{RT}}$$

D - Difusividade (cm²/s)
U_d - Energia de activação para a difusão (J/mol)
R - Constante dos gases ideais (J/mol K)
T - Temperatura (K)

Equação 13 – Difusividade em função da temperatura

Os materiais poliméricos, dependendo da sua estrutura química e condições de processamento, podem ter morfologias amorfas e/ou cristalinas. A morfologia cristalina, é observada principalmente em polímeros com estruturas lineares e regulares. As irregularidades ou ramificações nas cadeias moléculares provocam estruturas amorfas.

A morfologia de polímeros amorfos, consiste num entrelaçado desordenado de cadeias poliméricas, cujas interações definem as suas propriedades. Por outro lado, polímeros semi-cristalinos, podem ter texturas extremamente complexas, que são fortemente dependentes das condições de processamento, particularmente da sua história térmica. Este tipo de materiais, pode ser assumido como um sistema de duas fases, no qual, as cristalites estão dispersas numa matriz amorfa. A percentagem de polímero completamente cristalino, é designada como grau de cristalinidade.





Em polímeros amorfos, a nucleação celular ocorre homoganeamente, induzindo uma expansão uniforme do polímero. Em polímeros com elevado grau de cristalinidade, a absorção e difusão ocorre exclusivamente nas regiões amorfas. Por essa razão, a solução não é homogénea, sendo a estrutura celular afectada pela morfologia cristalina do polímero.

A cristalização de polímeros semi-cristalinos é influenciada por variadíssimos parâmetros, sendo a velocidade de arrefecimento e a presença de impurezas os factores preponderantes. A cristalinidade, aumenta com a redução da velocidade de arrefecimento, o que leva a concluir que a solubilidade em polímeros semi-cristalinos é função do grau de cristalinidade (X) através da relação:

$$S = (1 - X)S^*$$

X - Grau de cristalinidade do material (%)
S* - Solubilidade do gás na fase amorfa do polímero (cm³/g)

Equação 14 - Solubilidade de polímeros semi-cristalinos

Como o gás só é difundido nas zonas amorfas, leva a concluir que a difusividade é igualmente afectada, uma vez que o caminho para a difusão fica dificultado. Este fenómeno é traduzido pela relação:

$$D = \frac{D^*}{\tau \cdot \beta}$$

D* - Difusividade do gás na fase amorfa do polímero (cm²/s)
 τ - Factor de impedância geométrica
 β - Factor de mobilidade da cadeia

Equação 15 - Difusividade de polímeros semi-cristalinos

Por esta razão, são expectáveis estruturas mais uniformes em materiais com grau de cristalinidade inferiores [5].





4.1.4 - A queda de pressão na nucleação celular

Os agentes de nucleação são mais eficazes com o aumento da pressão do gás, que activa pontos de baixa tensão superficial. Este efeito, é normalmente obtido com a utilização de uma quantidade mais elevada de agente expensor na mistura.

O aumento da pressão, favorece a dissolução do gás no polímero, a redução das dimensões das microbolhas e a diminuição do tamanho dos vazios de gás nos pontos de nucleação. Um dos grandes problemas em moldação por injeção, é garantir uma uniformidade estrutural ao longo do comprimento de fluxo. Quanto mais rápida for a descompressão, maior é o número de células formadas, porque maior será a instabilidade termodinâmica induzida no sistema. Desta forma, quanto maior for a queda de pressão, maior será a taxa de nucleação e menor será o diâmetro dos poros obtidos. A queda de pressão é influenciada por uma grande variedade de parâmetros, dos quais se incluem as dimensões do ataque e geometria da impressão, o material, o tipo e percentagem de incorporação de agente expensor na mistura e a temperatura do fundido. A dedução que se segue prova esta dependência [6].

Queda de pressão em bicos de injeção ou em ataques de moldes de canais quentes

Considerando o diâmetro do parafuso (D_p), o diâmetro do bico (d_b) e a velocidade de injeção (V_b) constante, o débito (Q) pode ser expresso como:

$$Q = \frac{\pi V_b D_p^2}{4}$$

Equação 16





assumindo que existem vários bicos (n_b) ou ataques a abrir simultaneamente, a velocidade média (V_b) nos bicos ou ataques, pode ser expressa da seguinte forma:

$$V_b = \frac{4Q}{\pi n_b d_b^2}$$

Equação 17

o tempo médio (dt) que demora a atravessar o bico de injeção ou ataque com comprimento (L_b), pode ser definido como:

$$dt = \frac{L_b}{V_b}$$

Equação 18

substituindo (V_b) na equação anterior vem:

$$dt = \frac{\pi n_b L_b d_b^2}{4Q}$$

Equação 19

Substituindo (Q) na equação anterior vem:

$$dt = \frac{n_b L_b d_b^2}{V_b D_p^2}$$

Equação 20

Para simplificar, assumiu-se que a viscosidade do material tem um comportamento newtoniano e em condições isotérmicas a variação de pressão (dp) para canais de geometria circular é:





$$dp = \frac{128L_b Q \eta}{n_b d_b^2 \pi}$$

Equação 21

Substituindo (Q) na equação anterior obtemos:

$$dp = \frac{32D_p^2 \eta L_b V_b}{n_b d_b^2}$$

Equação 22

Efectuando a divisão pelo (dt) determinado obtemos:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{32D_p^4 V_b^2 \eta}{n_b^2 d_b^6}$$

Equação 23

Mantendo as variáveis geométricas do processo constantes, com n_b igual a 1 conclui-se que a queda de pressão é apenas influenciada pela viscosidade do material e pela velocidade de injeção.

$$\Delta P = \frac{32D_p^4 V_b^2 \eta}{d_b^6}$$

Equação 24





4.2 - Crescimento da bolha

O crescimento celular é um fenómeno que não está completamente compreendido, existindo vários modelos matemáticos propostos para determinar a taxa de crescimento celular. A teoria clássica, determina que o crescimento é controlado pela difusividade do gás e pela rigidez do substrato.

O tamanho crítico da bolha, traduzido pela equação de Rayleigh, é dependente da temperatura, pela incorporação da pressão interna do gás e da tensão superficial. À medida que a temperatura aumenta o tamanho crítico da bolha diminui. Por essa razão são geradas e começam a crescer pequenas bolhas a temperaturas de fundido elevadas. Mas, simultaneamente outro fenómeno ocorre com efeito contrário. A viscosidade também é reduzida com o aumento da temperatura, aumentando a difusividade do gás no polímero.

Como resultado deste efeito, o colapso das bolhas aumenta (densidade celular diminui), contrariando a aparente dependência do número de bolhas com a temperatura. Por este motivo, o número de poros pode aumentar ou reduzir sob acção destas duas variáveis.

Pela aplicação do princípio de Rayleigh, pode-se ainda concluir que a pressão de gás necessária para manter uma bolha pequena é superior à de uma bolha maior. Por isso, o gás tende a difundir da bolha mais pequena para a maior, por colapso das pequenas, o que confirma a tendência para que no equilíbrio e se lhes for dado tempo suficiente, as bolhas pequenas desapareçam [7,8,9].





$$\Delta P_1^2 = 2\sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

ΔP_1^2 - Diferencial de pressão entre duas bolhas (N/m²)
 σ - Tensão superficial do líquido (N/m)
 r_1 - Raio da bolha 1 (m)
 r_2 - Raio da bolha 2 (m)

Equação 25 - Diferencial de pressões entre duas bolhas em crescimento

O crescimento de uma bolha, pode ser considerado como sendo isolado numa solução infinitamente viscoelástica. A taxa de crescimento é controlada por forças mecânicas externas, tais como as tensões superficiais, forças viscosas, forças elásticas, forças de inércia e pela transferência de massa pela interface líquido-gás. Um modelo matemático foi proposto para descrever a taxa de crescimento celular em escoamentos de corte simples, onde [10,11]:

$$\frac{da}{dt} \approx \frac{RT(c_\infty - c_s)}{P} D^{1/2} \left(\frac{\eta}{\sigma} \right)^{-1/8} a^{-1/8} \gamma^{3/8}$$

- R - Constante dos gases perfeitos (J/mol K)
T - Temperatura (K)
P - Pressão no interior da bolha (Pa)
 c_s - Concentração molar de gás na superfície da bolha (mol/m³)
 c_∞ - Concentração molar distancia afastada da bolha (mol/m³)
D - Coeficiente de difusão (m²/s)
t - Tempo (s)
 γ - Taxa de corte (1/s)

Equação 26 – Taxa de crescimento celular para uma bolha circular em escoamentos de corte

onde:

$$\eta = A \gamma^B \exp^{(CT)}$$

η - Viscosidade (Pa/s)
A, B, C - Constantes do material
T - Temperatura (°C)
 γ - Taxa de corte (1/s)

Equação 27 - Lei de potência modificada





O resultado mais importante do modelo foi permitir relacionar a taxa de crescimento celular com as taxas de corte. Aumentos de taxas de corte resultam em aumentos na transferência de massa.

Contudo, bolhas em crescimento nem sempre podem ser consideradas esféricas, ou até mesmo ligeiramente ovalizadas. Lee e Biesenberger desenvolveram um modelo, ao qual designaram “*metastable nucleation site*”, onde sugerem que em polímeros fundidos as únicas forças promotoras do crescimento celular são as taxas de corte que tendem a estirar e as tensões superficiais que tentam conservar o gás no ponto de nucleação. Apenas por deformação do fundido, na presença de taxas de corte, se conseguem superar as tensões superficiais e extrair parte do gás retido na cavidade celular para se formar uma bolha livre.

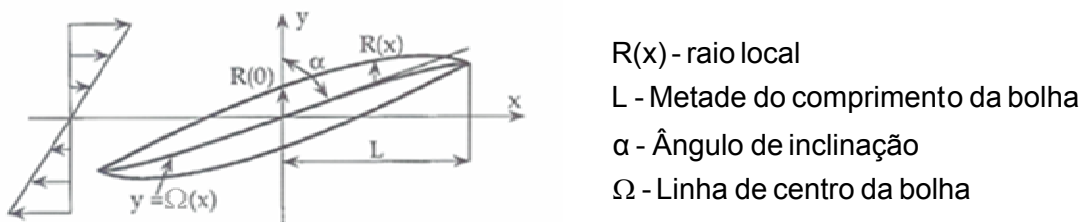


Figura 8 - Ovalização de uma bolha num escoamento de corte simples

$$\begin{aligned} u_x &= \gamma y & \gamma & \text{- Taxa de corte (1/s)} \\ u_y &= 0 \\ u_z &= 0 \end{aligned}$$

Equação 28 - Componentes de velocidade

$$\begin{aligned} R^*(0) &= \frac{R(0)}{a} = 0.578 Ca^{-1/4} & a & \text{- Raio de uma esfera de igual volume (m)} \\ L^* &= \frac{L}{a} = 3.45 Ca^{1/2} & A_s & \text{- Área superficial (m}^2\text{)} \\ A^* &= \frac{A_s}{4 \pi a^2} = 1.41 Ca^{1/4} & Ca & \text{- Índice de capilaridade} \end{aligned}$$

Equação 29 - Parâmetros de dimensionamento





$$Ca = \frac{\eta \gamma A_s}{\sigma}$$

η - Viscosidade do líquido (Pa.s)

σ - Tensão superficial (J/m)

Equação 30 - Determinação do índice de capilaridade

Para que as bolhas ovalizem:

- $\frac{R(x)}{L} < 1$
- $Ca^{3/4} > 1$

A taxa de crescimento celular neste caso, foi definida em termos de metade do comprimento da bolha:

$$\frac{dL}{dt} \approx \frac{RT(c_\infty - c_s)}{P} D^{1/2} \left(\frac{\eta}{\sigma} \right)^{-1/4} L^{-1/4} \gamma^{3/4}$$

R - Constante dos gases perfeitos (J/mol K)

T - Temperatura (K)

P - Pressão no interior da bolha (N/m²)

c_s - Concentração molar de gás na superfície da bolha (mol/m³)

c_∞ - Concentração molar distancia afastada da bolha (mol/m³)

D - Coeficiente de difusão (m²/s)

t - Tempo (s)

γ - Taxa de corte (1/s)

Equação 31 – Taxa de crescimento celular em escoamentos de corte com ovalização celular

Na prática ainda existem mais dois mecanismos de crescimento celular. O primeiro, baseado na transferência de massa como resultado do movimento ascendente. O segundo, no crescimento sem transferência de massa como resultado da redução da pressão hidrostática.





4.3 – Estabilização da estrutura

A fase terminal de crescimento é dominada pelo meio circundante como a presença de moldes ou feiras, pressão interna e permeabilidade do gás nas células expandidas e pelas propriedades mecânicas do material. Nesta altura, a transferência de massa através da interface líquido-gás, não é suficientemente rápida para manter a pressão de dilatação. O gás contido na zona líquida da camada de filme que contorna a bolha em crescimento é esgotado rapidamente, passando a ser fornecido por difusão através do líquido de distâncias superiores da bolha em crescimento.

Em moldação por injeção, por se tratar de um processo de arrefecimento rápido e com volume limitado, a pressão do fluido circundante supera a pressão do gás por aumento de viscosidade do material, ficando as bolhas assim impossibilitadas de continuar o seu crescimento.





5 - Procedimento experimental

5.1 – Composto de moldação

As amostras de ensaio, discos injectados ao centro, foram produzidos por um composto constituído 99% em massa de polipropileno aditivado com 1% em massa de azodicarbonamida. As propriedades gerais dos materiais encontram-se nas tabelas que se seguem:

Tabela 1 - Principais características do agente expensor

Designação comercial	Celogen® AZ-130
Fabricante	Crompton
Composição química	Azodicarbonamida sem aditivos
Aparência física	Pó amarelo ultrafino
Temperatura de decomposição	205 (°C)
Tamanho médio das partículas	2.0 – 3.0 (µm)
Massa volúmica	1.65 (g/cm ³)
Composição do gás	N ₂ , CO, CO ₂ e NH ₃
Geração de gás	≤ 210 (cm ³ /g)

Tabela 2 - Principais características da matéria prima

Designação comercial	Moplen HP548T
Fabricante	Basell
Aparência física	Granulos
MFR	45 (g/10 min.)
Massa volúmica	0.9 (g/cm ³)
Tensão de cedência	33 MPa
Módulo à flexão	1500 MPa





5.2 - Preparação do equipamento de injeção

A unidade de plasticização deverá assegurar um conjunto de funções importantes para a reproducibilidade do ciclo de injeção. Antes de se efectuar a produção das amostras, algumas variáveis foram estipuladas experimentalmente e algumas modificações foram efectuadas a esta unidade:

- a) Utilização de bico com sistema de fecho hidraulico.
- b) Eliminação do curso de descompressão
- c) Definição do tempo de arrefecimento
- d) Eliminação dos patamares de 2ª pressão
- e) Afição do curso de almofada para 2 mm
- f) Pressão de injeção 150 bar
- g) Tempo de arrefecimento 120 s
- h) Perfil de temperaturas do cilindro

Como já foi evidenciado, o processo de expansão é promovido pela descompressão da mistura que contém gás no seio de um polímero. Contudo, este efeito só é desejado dentro do molde. A utilização de um bico com sistema de fecho e a eliminação do curso de descompressão são fundamentais para evitar a geração prematura de bolhas no interior do cilindro e evitar fugas de gás para o ambiente.

A eliminação dos patamares de compactação permitiu a afinação e controlo da almofada em valores mínimos, apenas necessários para a protecção da ponteira do fuso. A pressão de injeção foi mantida em valores máximos, para que o controlo do enchimento através da velocidade de injeção fosse garantido. Para garantir tempos





de residência constantes para todas as condições, estipulou-se experimentalmente o valor do tempo de arrefecimento em 120 s.

O perfil de temperaturas do cilindro foi estipulado como se apresenta na figura 9. Foi tido especial cuidado na definição da temperatura da primeira zona do cilindro, ajustada acima da temperatura de fusão do material, para evitar perdas de gás pela tremonha.

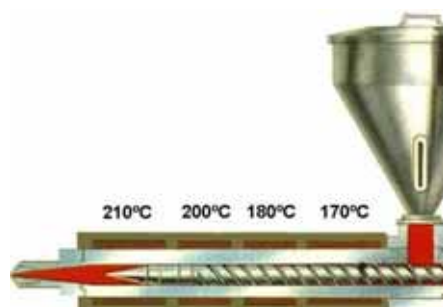


Figura 9 - Perfil de temperaturas do cilindro

5.3 – A ferramenta produtiva

As amostras foram produzidas num molde especial para discos injectados ao centro. A ferramenta utilizada tem algumas particularidades:

- Para além de permitir, com o auxílio de dois motores eléctricos, a definição da espessura desejada da moldação (potencial que foi utilizado neste trabalho)
- Permite efectuar ciclos de compressão e/ou descompressão lineares com deslocamento e velocidade controlada, movimentos radiais lineares ou oscilatórios com ângulo de rotação e velocidade controlada
- Permite a associação dos dois tipos de movimentos.



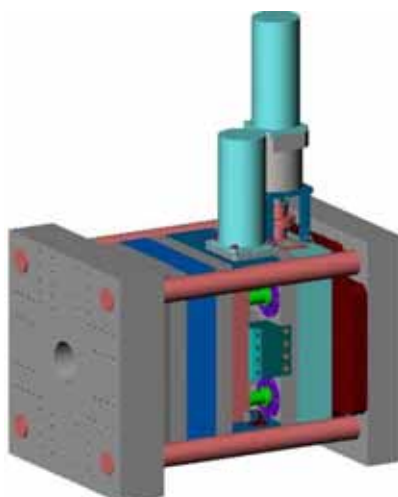


Figura 10 - Esquema da ferramenta produtiva utilizada

Encontra-se integrada com um programa de controlo e aquisição de dados que para além de controlar o funcionamento de todo o conjunto, permite a aquisição de valores de pressão e temperatura para comprimentos de fluxo de 35 e 55 mm. Tem como principais contrariedades, a impossibilidade de efectuar sequências de moldação em ciclo automático e o facto de estar equipado com um canal quente sem obturador, que especificamente para a produção de espumas não é a melhor solução, pelas mesmas razões apresentadas na selecção do sistema de trancamento para o bico da máquina.

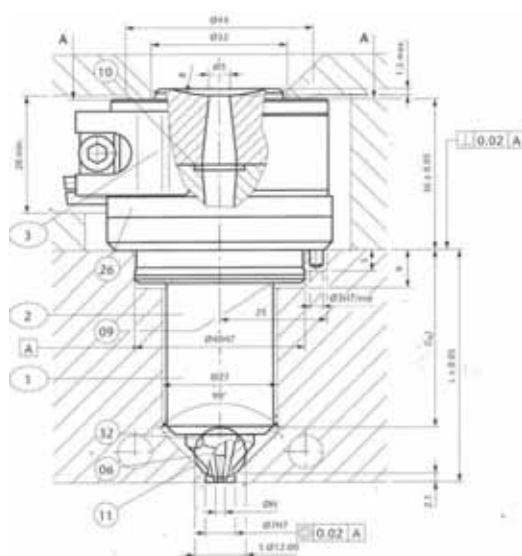


Figura 11 - Dimensões gerais do canal quente





5.4 – Método de preparação e recolha de dados

Diversos planeamentos experimentais, poderiam ter sido utilizados, para identificar as variáveis com maior significado no processo de expansão. Contudo, optou-se pelo método de Taguchi, que utiliza matrizes ortogonais como base de planeamento, e cujas principais vantagens, são a obtenção de informação sobre a influência da maioria das variáveis operatórias com poucas experiências [12,13,14].

Foi utilizada uma matriz ortogonal (L8), saturada com sete variáveis a dois níveis. As variáveis consideradas, foram a velocidade de injeção, a velocidade de rotação do fuso, a temperatura do bico de injeção, a temperatura do molde, a contra-pressão, a temperatura dos canais quentes e a espessura da impressão, ordenadas em oito combinações tal como se apresenta nas tabelas que se seguem.

Tabela 3 - Definição dos níveis e codificação das variáveis

Variável	Nível	Código	Valor
Temperatura do molde (°C)	1	A	20
	2		40
Velocidade de rotação do fuso (r.p.m.)	1	B	50
	2		150
Temperatura do Bico (°C)	1	C	230
	2		260
Velocidade de injeção (mm/s)	1	D	50
	2		300
Contra-pressão (bar)	1	E	2
	2		7
Espessura da amostra (mm)	1	F	5
	2		7
Temperatura dos canais quentes (°C)	1	G	230
	2		260





Tabela 4 - Matriz (L8) com sete variáveis a dois níveis

COND	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Os níveis considerados para as variáveis apresentadas foram definidos experimentalmente, considerando para o efeito as limitações dos materiais e equipamentos de produção. A ordem atribuída às variáveis foi definida por simplicidade de processamento.

Entre cada condição, foi aguardado um período de pelo menos trinta minutos antes do arranque de nova produção para estabilização do equipamento. Foram rejeitadas as dez primeiras moldações para garantir a qualidade das dez amostras recolhidas.

A metodologia de produção adoptada foi a de injeção de baixa pressão. Parte do enchimento da impressão é induzido mecanicamente pelo equipamento de injeção, sendo a moldação posteriormente completa pela acção da pressão do gás contido no seio do composto de moldação. Uma vez que um dos objectivos do trabalho era identificar as variáveis que maximizavam a expansão (minimizando a massa das moldações), foi definido que o volume injectado seria variável entre condições e determinado pelo completo enchimento da impressão. Por leitura do equipamento de injeção foram registados os valores da pressão (P_i), tempo de injeção (t_i), e do curso



de plasticização ($C_{\text{plast.}}$), necessários para a produção de cada condição. Os valores destas variáveis estão compilados na tabela que se segue:

Tabela 5 - Variáveis de ruído

COND	t_i (s)	P_i (bar)	$C_{\text{plast.}}$ (mm)
1	1.61	18	80
2	0.38	63	92
3	2.13	18	105
4	0.31	62	70
5	1.45	20	80
6	0.41	64	102
7	2.17	18	105
8	0.34	63	80

Estes resultados foram utilizados para simular a fase de escoamento induzido, considerando que:

o débito é dado por:

$$Q = \frac{V_{\text{imp.}}}{t_{\text{inj.}}}$$

Q - Débito (cm^3/s)
 $V_{\text{imp.}}$ - Volume da impressão (cm^3)
 $t_{\text{inj.}}$ - Tempo de injeção (s)

Equação 32 - Cálculo do débito

nas espumas estruturais parte do volume é ocupado pelo gás:

$$V_{\text{pol.}} = V_{\text{imp.}} - V_{\text{gás}}$$

$V_{\text{pol.}}$ - Volume de polímero (cm^3)
 $V_{\text{imp.}}$ - Volume da impressão (cm^3)
 $V_{\text{gás}}$ - Volume de gás (cm^3)

Equação 33 - Cálculo do volume de polímero moldado





Assim para cada condição, o débito foi calculado para simulação pela equação:

$$Q_s = \frac{m_a}{t_{inj.} \times \rho_p}$$

Q_s – Débito de simulação (cm^3/s)
 m_a – Massa das amostras (g)
 $t_{inj.}$ – Tempo de injeção (s)
 ρ_p – Massa volúmica do polímero (g/cm^3)

Equação 34 - Cálculo do débito de simulação

Na tabela 6, apresentam-se os valores dos débitos e dos tempos utilizados na simulação de cada condição:

Tabela 6 - Dados utilizados na simulação

Condição	T_{inj.}	Q (cm^3/s)
1	1.61	38.6957
2	0.38	212.2186
3	2.13	41.0636
4	0.31	187.5372
5	1.45	44.5018
6	0.41	179.7923
7	2.17	40.8735
8	0.34	183.7978

Por limitações de software, não foram previstas as alterações reológicas induzidas pela alteração da contra-pressão e da velocidade de rotação do fuso. Outro fenómeno não previsto, foi o da expansão livre induzido pelo gás libertado pelo agente expensor. No entanto, foi possível caracterizar o perfil de taxas de corte e de temperaturas em secções de escoamento gerados pelo equipamento de injeção.



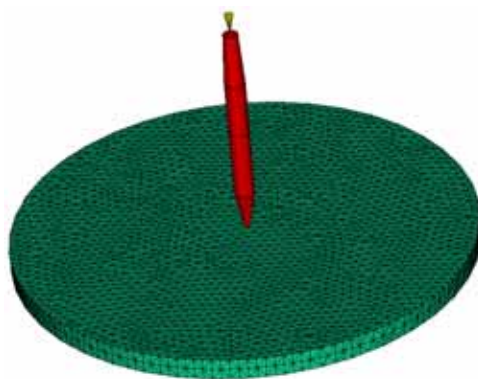


Figura 12 – Esquema do modelo de elementos finitos utilizado na previsão do enchimento

As imagens utilizadas na análise de resultados, foram obtidas por digitalização num scanner HPpsc750 (figura 13) e microscopia óptica (figura15), representando esta última secções cortadas a 35 mm do ataque. Recorrendo a um software de análise de imagem, foi efectuada a caracterização estrutural da amostra (a 35 mm do ataque) através da medição do número e diâmetro médio dos poros por aplicação dos princípios de Kumar and Suh [8,15] para as diferentes condições ao longo de 8 camadas de espessura, que considera que o diâmetro celular é determinado pela média do diâmetro de todas as células contidas na área de medição. Desta forma, para além de avaliar as dimensões e densidade média celular, foi possível registar as respectivas distribuições ao longo da espessura. A escala de ampliação das imagens utilizadas, apenas possibilitou avaliação de poros com dimensões superiores a 20 µm. Na apresentação de resultados, optou-se por quantificar a densidade celular relativamente ao número de poros medidos. Contudo, esta poderia ser determinada por:

$$N_f = \left(\frac{n_p}{A_m} \right)^{3/2}$$

N_f - Densidade celular (nº poros/mm³)
 A_m - Área de medição (mm²)
 n_p - Número de poros medidos

Equação 35 - Fórmula utilizada no cálculo da densidade celular



A estrutura da secção em estudo e a totalidade das amostras foi igualmente avaliada em termos de porosidade (volume total de vazios), que é uma medida da capacidade de expansão.

$$\Phi (\%) = \left(1 - \frac{\rho_E}{\rho_P} \right) \times 100$$

Φ - Porosidade (%)
 ρ_P - Massa volúmica do polímero virgem (g/cm^3)
 ρ_E - Massa volúmica da espuma (g/cm^3)

Equação 36 - Fórmula utilizada na determinação da porosidade

Para avaliar o comportamento mecânico foram realizados, à temperatura ambiente, numa máquina universal de ensaios (INSTRON 4505), equipada com uma célula de carga de 50 kN, 3 tipos de ensaios:

- Ensaios de tracção uniaxial até à ruptura, a uma velocidade de 25 mm/s e espaçamento entre amarras de 25 mm
- Ensaios de compressão a 2 mm/s, com ajuste perfeito da amostra entre pratos e limitada por deformação a 75% ou carga a 30 (kN)
- Ensaios de flexão em três pontos foram realizados a 2 mm/s com os apoios espaçados de 40 mm.

Os provetes testados foram cortados e maquinados, a partir dos discos produzidos, sempre da mesma posição do molde, garantida pelas marcas superficiais dos sensores de pressão presente na impressão. Os provetes de tracção foram maquinados com largura de secção transversal de 12 mm, os de compressão cortados com uma secção resistente de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ e os de flexão com $60 \times 15 \text{ mm}^2$, sendo as espessuras dependentes das espessuras das amostras ensaiadas, 5 ou 7 mm.





Recorrendo a um software de tratamento de dados, foi efectuada uma análise de variância (ANOVA) que permitiu identificar graficamente qual a influência e importância das variáveis em estudo na definição da estrutura e propriedades mecânicas das amostras produzidas (variáveis de saída).





6 - Apresentação dos resultados

As espumas produzidas, cujas secções são apresentadas na figura 13, foram classificadas estruturalmente relativamente à porosidade, densidade, dimensões celulares e homegeineidade estrutural.

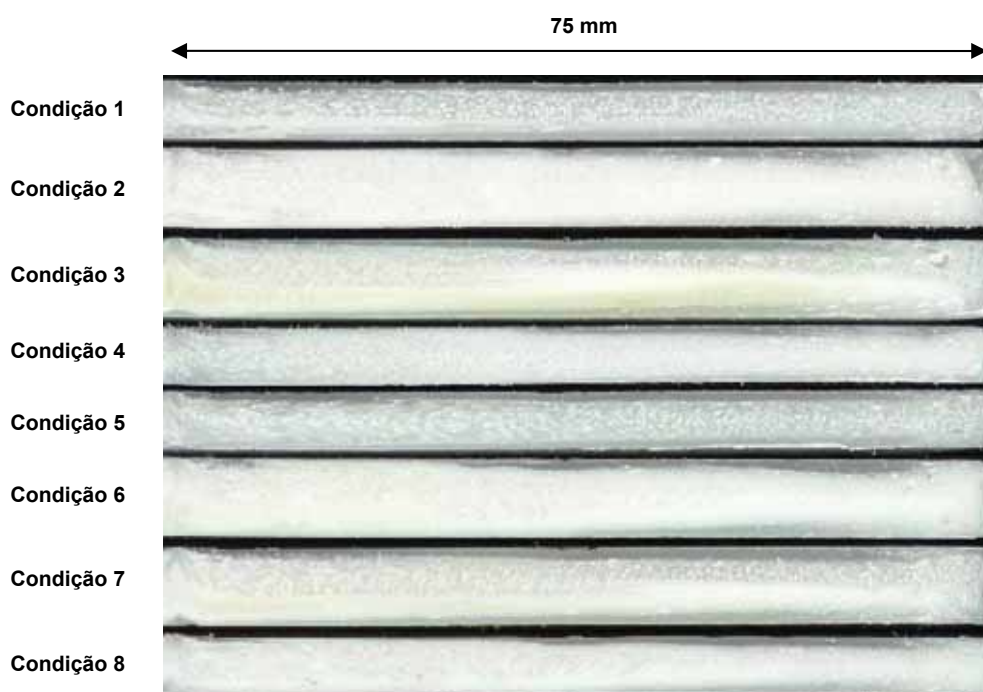


Figura 13 - Secções das amostras obtidas por condição

Como descrito anteriormente, o enchimento da impressão no processo de moldação por injeção de baixa pressão é, caracterizado pela sequência seguinte:

- escoamento induzido e controlado pelo equipamento de injeção
- escoamento livre associado à acção da pressão do gás contido no material

Foi possível isolar a dependência do escoamento induzido, simulando esta fase por computação numérica, assumindo que o escoamento não é influenciado pelo processo





de expansão, relacionando posteriormente os resultados (perfis térmicos e de taxas de corte) previstos pelo software, com os obtidos experimentalmente a 35 mm do ataque. Posteriormente, relacionaram-se as estruturas obtidas com o comportamento mecânico medido quando solicitadas a ensaios de tracção e compressão uniaxial e flexão. A importância das variáveis na porosidade das amostras é discutida, por comparação entre os resultados obtidos a 35 mm do ataque e considerando as amostras completas (discos). Os gráficos que se seguem, são o resultado do tratamento de resultados, efectuado segundo as metodologias de Taguchi. Para cada propriedade analisada (variáveis de saída) são apresentados dois gráficos. O primeiro, gráfico de influências, permite avaliar o efeito da alteração das variáveis nas propriedades em estudo, enquanto que o segundo, gráfico de contribuições, avalia a importância dessa variável quando comparada com as restantes.

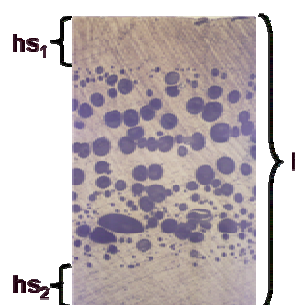
Definiu-se como casca, a região da estrutura da amostra que, aparentemente não contém poros, para a escala de ampliação utilizada. A razão de casca, ou percentagem de casca das amostras produzidas, foi determinada como:

$$\text{Razão de Casca (\%)} = \frac{hs_1 + hs_2}{h}$$

hs_1 - Espessura da casca superior (mm)

hs_2 - Espessura da casca inferior (mm)

h - Espessura da amostra (mm)



Equação 37 - Razão de casca

Figura 14 - Variáveis da razão de casca

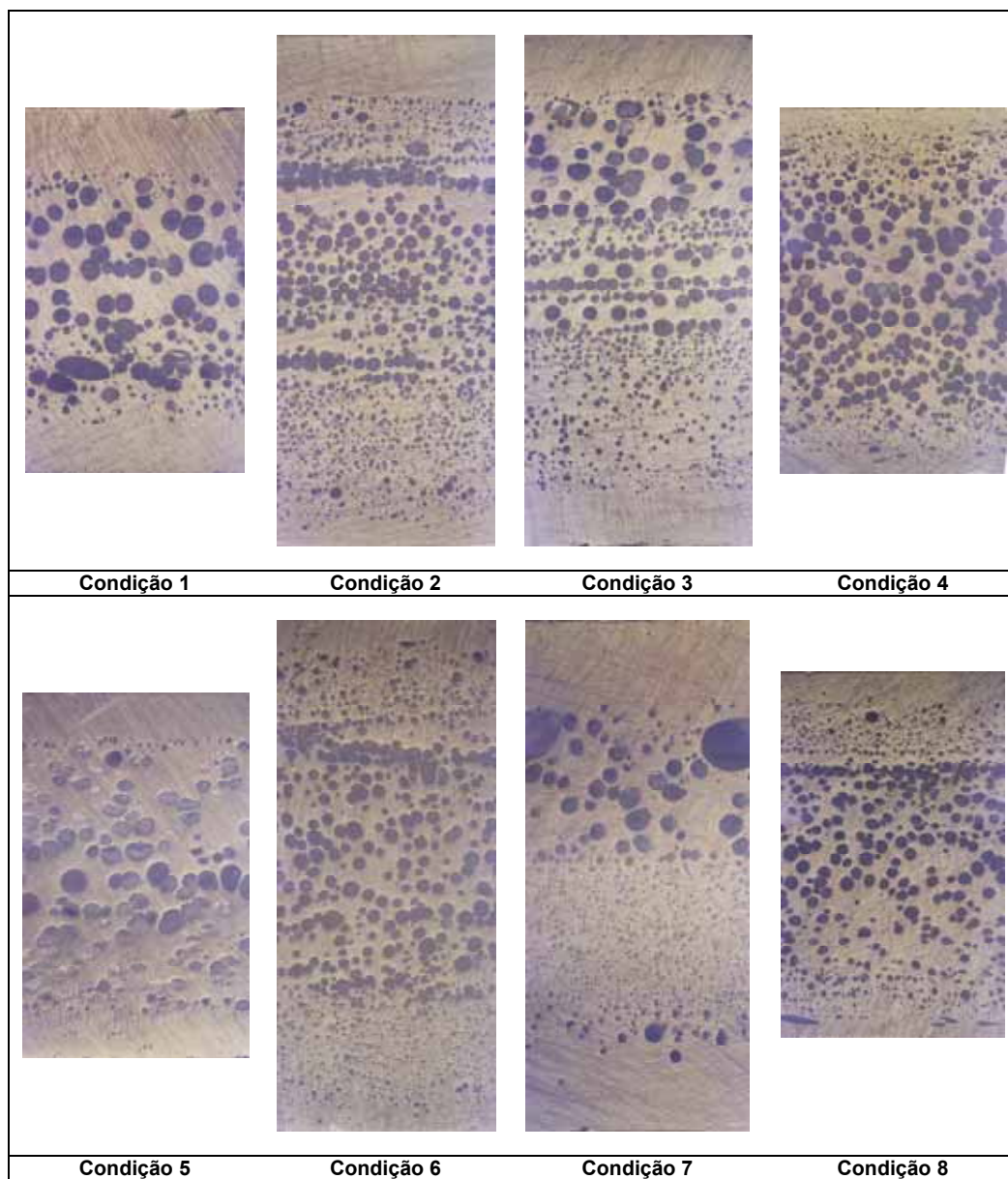


Figura 15 - Secções cortadas a 35 mm do ataque



Porosidade - Discos

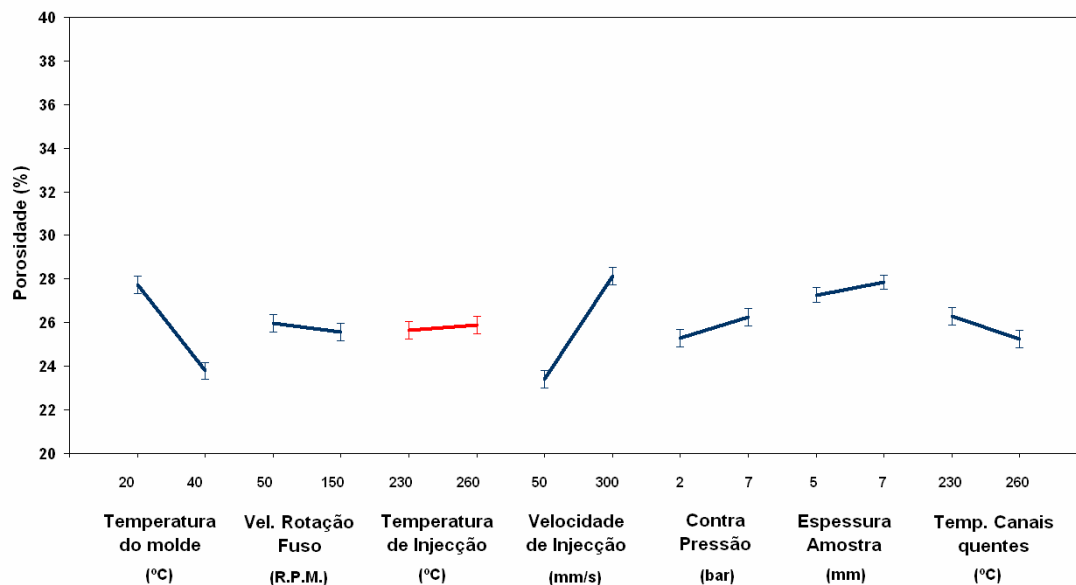


Figura 16 - Influência das variáveis na porosidade dos discos

Porosidade - Discos

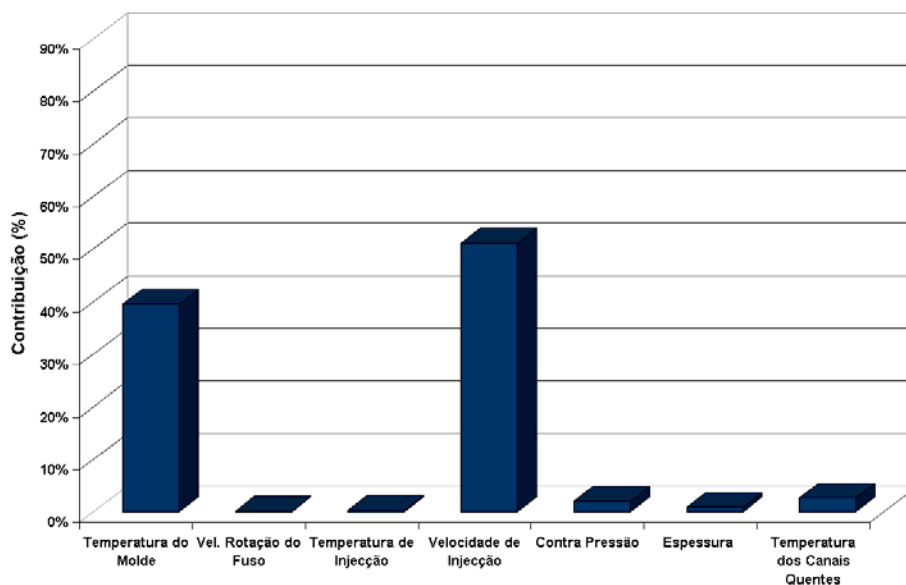


Figura 17 - Contribuição das variáveis na porosidade dos discos

Tabela 7 - Equações de optimização da porosidade dos discos (%)

Factores codificados	$25.77 - 1.98 A - 0.2 B + 0.12 C + 2.35 D + 0.47 E + 0.3 F - 0.53 G$	
5 mm	36.22224	$- 0.19817 \text{ Temp. Molde} - 3.93029e-3 \text{ Vel. Fuso} + 7.69367e-3 \text{ Temp. Inj.} + 0.18808 \text{ Vel. Inj.} + 0.18872 \text{ C. Pressão} - 0.035271 \text{ Temp. Canais Quentes}$
7 mm	36.82143	





Porosidade - 35 mm

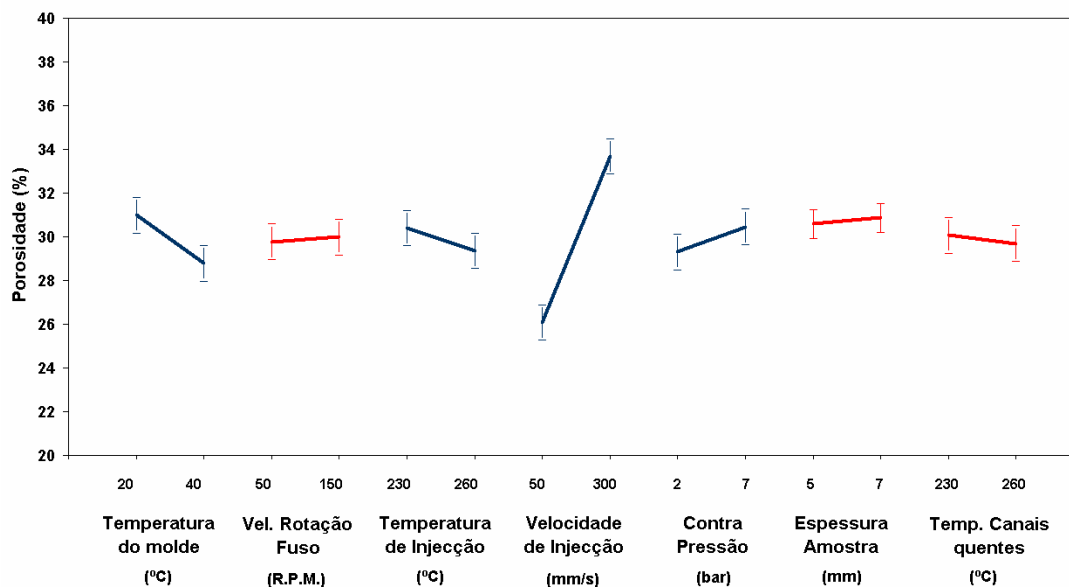


Figura 18 - Influência das variáveis na porosidade a 35 mm do ataque

Porosidade - 35 mm

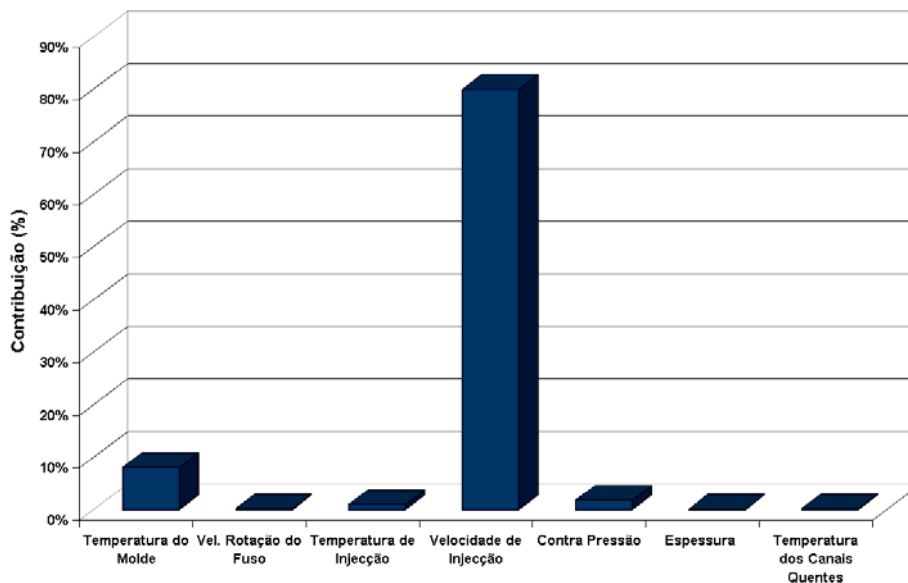


Figura 19 - Contribuição das variáveis na porosidade a 35 mm do ataque

Tabela 8 - Equações de optimização da porosidade a 35 mm do ataque (%)

Factores codificados	$29.88 - 1.10 A - 0.11 B + 0.52 C + 3.80 D + 0.57 E + 0.14 F - 0.19 G$	
5 mm	38.95706	$- 0.11005 \text{ Temp. Molde} + 2.20183e-3 \text{ Vel. Fuso} - 0.034725 \text{ Temp. Inj.} + 0.030397 \text{ Vel. Inj.} + 0.22844 \text{ C. Pressão} - 0.012784 \text{ Temp. Canais Quentes}$
7 mm	39.23811	





Razão de Casca

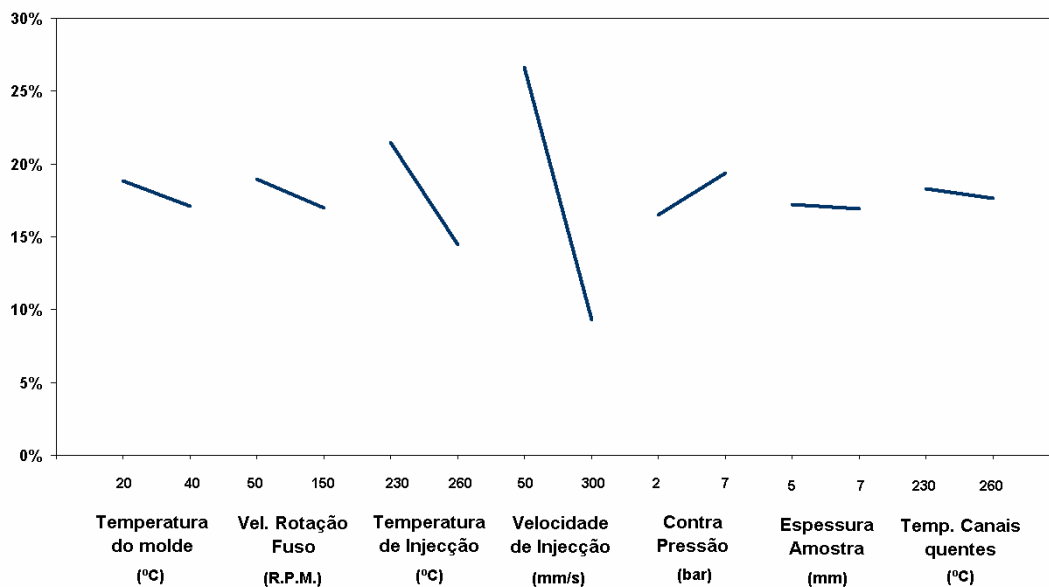


Figura 20 - Influência das variáveis na definição da razão de casca a 35 mm do ataque

Razão de casca

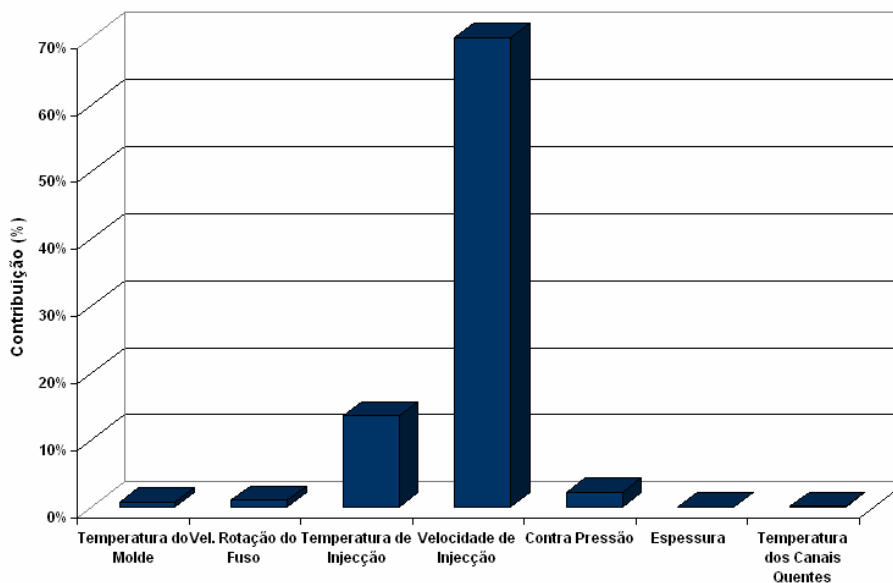


Figura 21 - Contribuição das variáveis na definição da razão de casca a 35 mm do ataque

Tabela 9 - Equações de optimização da razão de casca (%)

Factores codificados	17.96 – 0.88 A – 0.97 B – 3.53 C – 8.67 D + 1.43 E – 0.15 F – 0.33 G	
5 mm	94.32368	- 0.087923 <i>Temp. Molde</i> – 0.019418 <i>Vel. Fuso</i> – 0.23518 <i>Temp. Inj.</i>
7 mm	94.02300	- 0.069396 <i>Vel. Inj.</i> + 0.57280 <i>C. Pressão</i> – 0.021831 <i>Temp. Canais Quentes</i>





Dimensões celulares médias

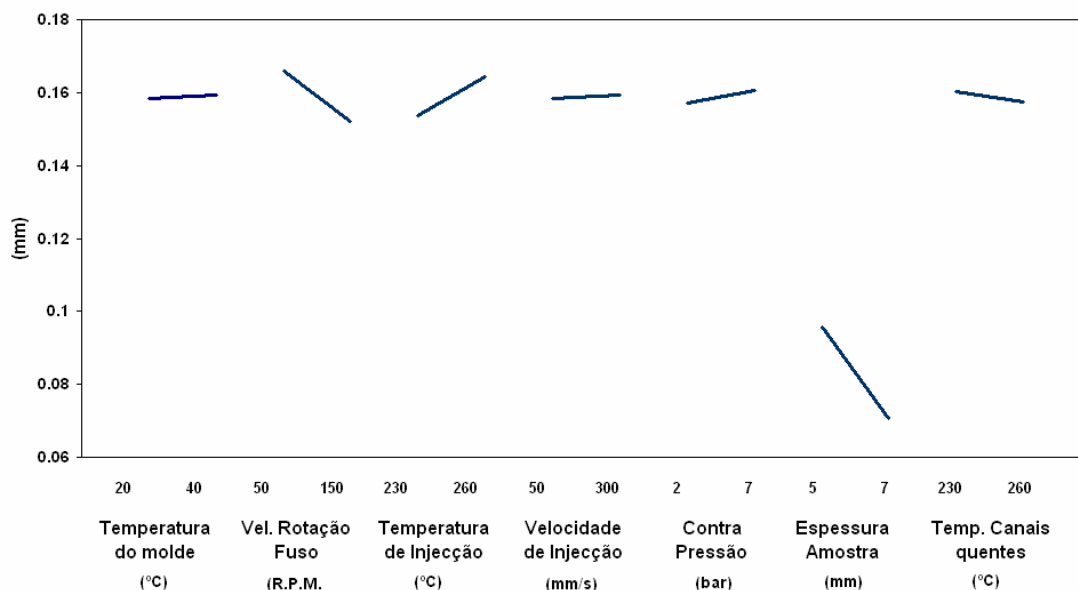


Figura 22 - Influência das variáveis na definição das dimensões celulares médias a 35 mm do ataque

Dimensões celulares médias

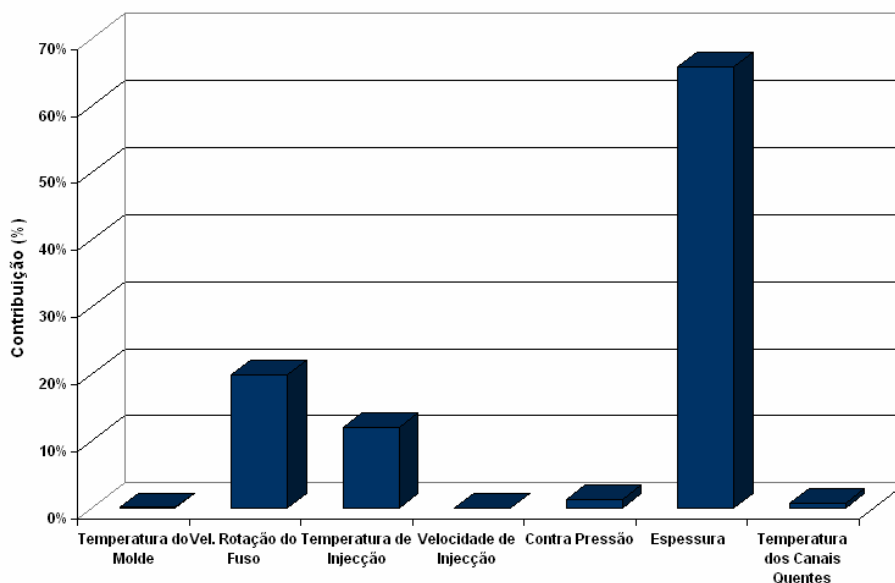


Figura 23 - Contribuição das variáveis para a definição das dimensões celulares médias a 35 mm do ataque

Tabela 10 - Equações de optimização das dimensões celulares médias a 35 mm do ataque (mm)

Factores codificados	$0.16 + 5.345e-4 A - 6.937e-3 B + 5.384e-3 C + 4.378e-4 D + 1.799e-3 E - 0.013 F - 1.383e-3 G$	
5 mm	0.038887	$+ 5.34459e-5 \text{ Temp. Molde} - 1.38743e-4 \text{ Vel. Fuso} + 3.58934e-4 \text{ Temp. Inj.}$
7 mm	0.013647	$+ 3.50203e-6 \text{ Vel. Inj.} + 7.19564e-4 \text{ C. Pressão} - 9.22169e-5 \text{ Temp. Canais Quentes}$





Variação das dimensões celulares ao longo da espessura

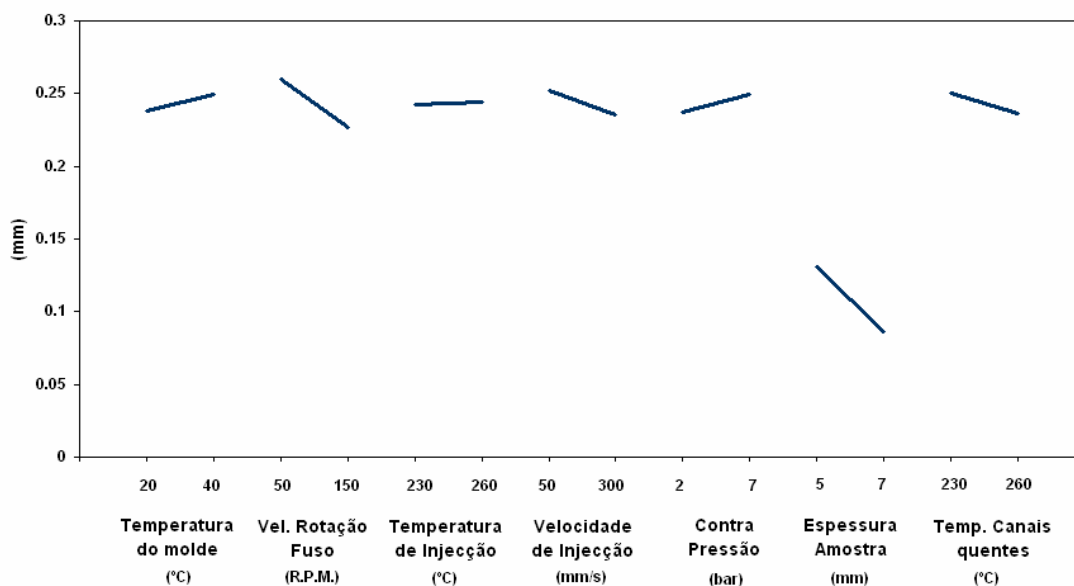


Figura 24 – Influência das variáveis na variação das dimensões celulares ao longo da espessura a 35 mm do ataque

Variação das dimensões celulares ao longo da espessura

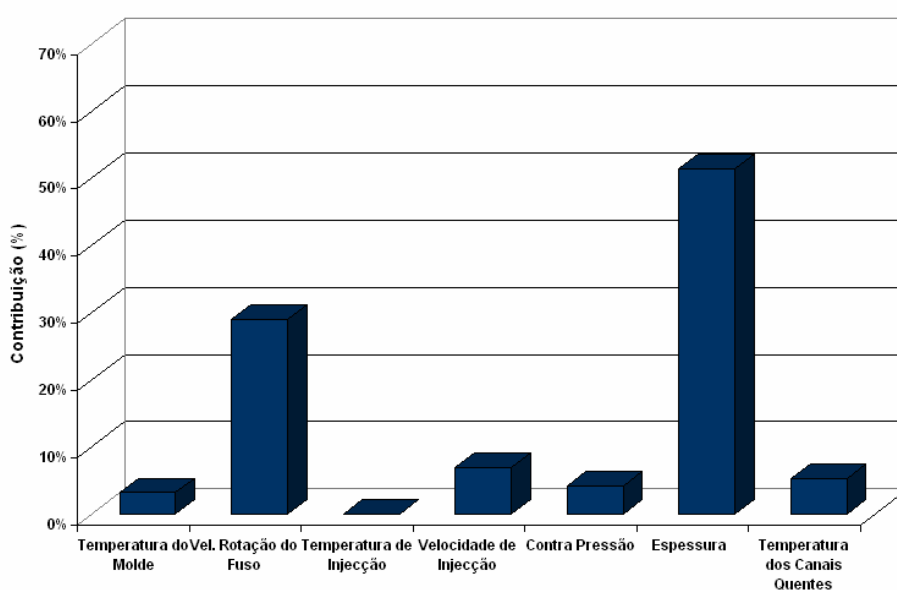


Figura 25 - Contribuição das variáveis na variação das dimensões celulares ao longo da espessura a 35 mm do ataque

Tabela 11 - Equações de optimização da variação das dimensões celulares ao longo da espessura a 35 mm do ataque (mm)

Factores codificados	$0.24 + 5.625e-4 A - 0.017 B + 8.254e-4 C + 8.254e-3 D + 6.395e-3 E - 0.022 F - 7.238e-3 G$	
5 mm	0.25261	+ 5.62463e-4 <i>Temp. Molde</i> - 3.37453e-4 <i>Vel. Fuso</i> + 5.50250e-5 <i>Temp. Inj.</i> - 6.6033e-5 <i>Vel. Inj.</i> + 2.55815e-3 <i>C. Pressão</i> - 4.82558e-4 <i>Temp. Canais Quentes</i>
7 mm	0.20764	





Densidade celular média

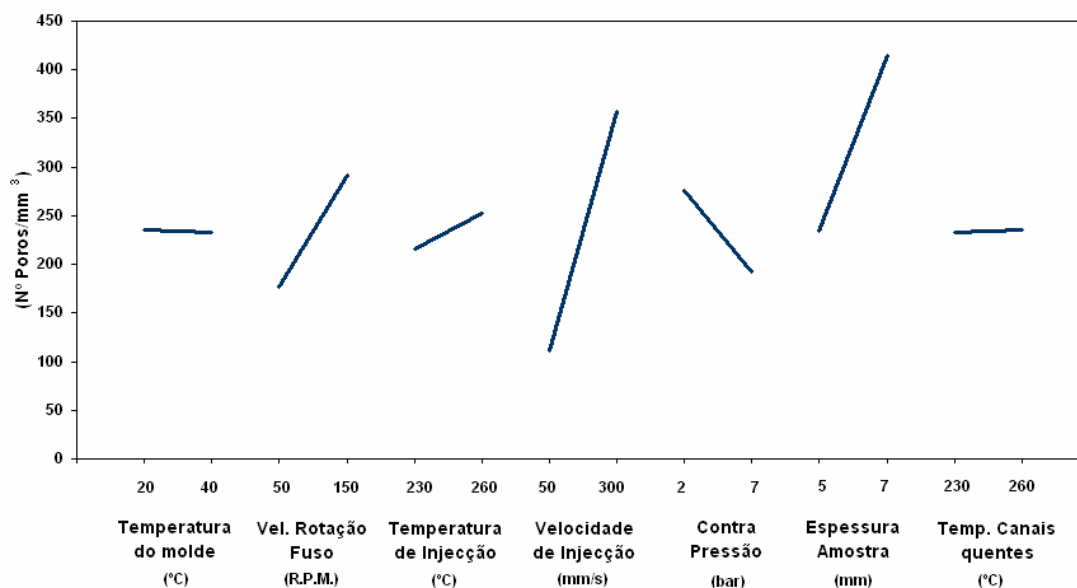


Figura 26 - Influência das variáveis na densidade celular média a 35 mm do ataque

Densidade celular média

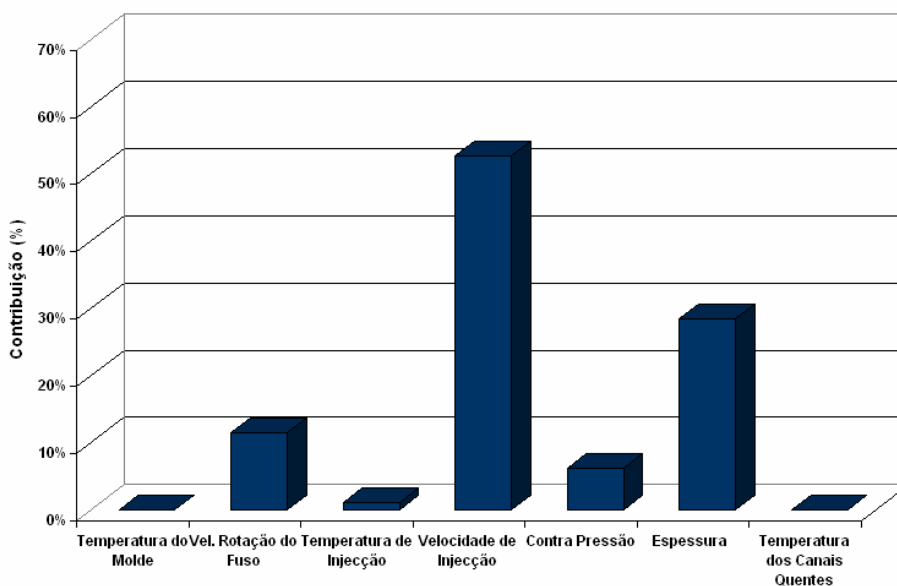


Figura 27 - Contribuição das variáveis na densidade celular média a 35 mm do ataque

Tabela 12 - Equações de optimização da densidade celular média a 35 mm do ataque (Nº Poros/mm³)

Factores codificados	- 216.45 - 1.43 <i>A</i> + 57.46 <i>B</i> + 17.85 <i>C</i> + 122.85 <i>D</i> - 42.28 <i>E</i> + 90.15 <i>F</i> + 1.10 <i>G</i>	
5 mm	-281.67973	- 0.14278 <i>Temp. Molde</i> + 1.14925 <i>Vel. Fuso</i> + 1.19002 <i>Temp. Inj.</i> + 0.98277 <i>Vel. Inj.</i> - 16.91280 <i>C. Pressão</i> + 0.073091 <i>Temp. Canais Quentes</i>
7 mm	-101.37967	





Variação da densidade celular ao longo da espessura

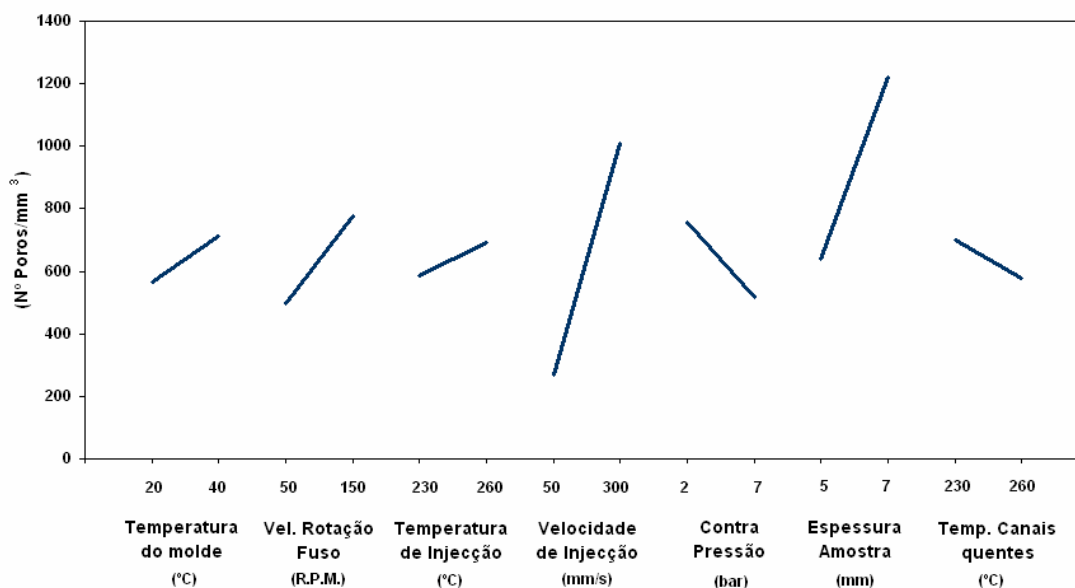


Figura 28 - Influência das variáveis na variação da densidade celular ao longo da espessura a 35 mm do ataque

Variação da densidade celular ao longo da espessura

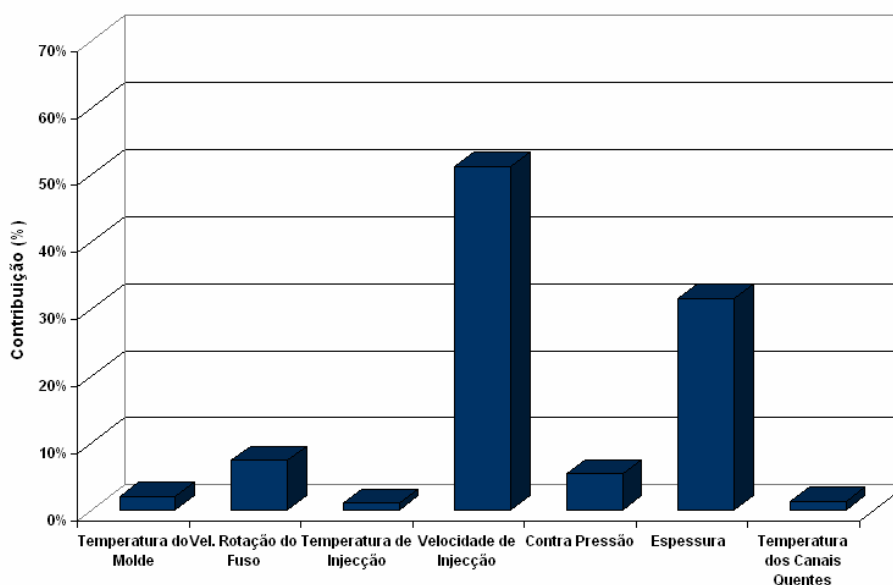


Figura 29 - Contribuição das variáveis para a variação da densidade celular a 35 mm do ataque

Tabela 13 - Equações de optimização da variação da densidade celular ao longo da espessura a 35 mm do ataque (Nº Poros/mm³)

Factores codificados	- 815.79 + 73.31 <i>A</i> + 140.81 <i>B</i> + 52.83 <i>C</i> + 370.32 <i>D</i> - 120.29 <i>E</i> + 290.85 <i>F</i> - 59.98 <i>G</i>	
5 mm	- 48.14664	+ 7.33109 <i>Temp. Molde</i> + 2.81627 <i>Vel. Fuso</i> + 3.52190 <i>Temp. Inj.</i> + 2.96255 <i>Vel. Inj.</i> - 48.11682 <i>C. Pressão</i> - 3.99885 <i>Temp. Canais Quentes</i>
7 mm	+533.56205	





E_T - 35 mm

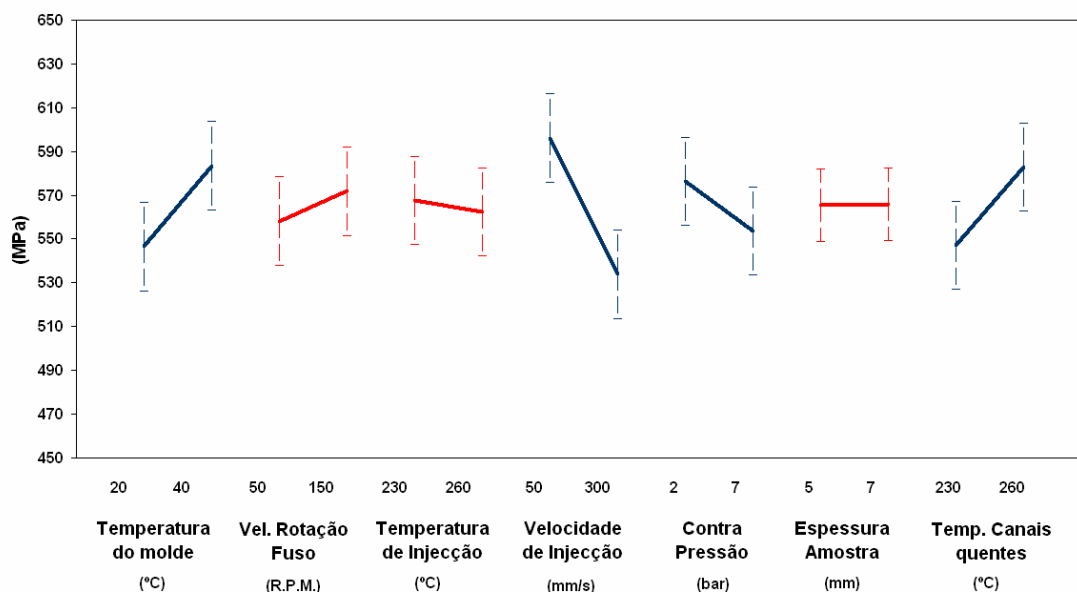


Figura 30 - Influência das variáveis operatórias no módulo á tracção

E_T - 35 mm

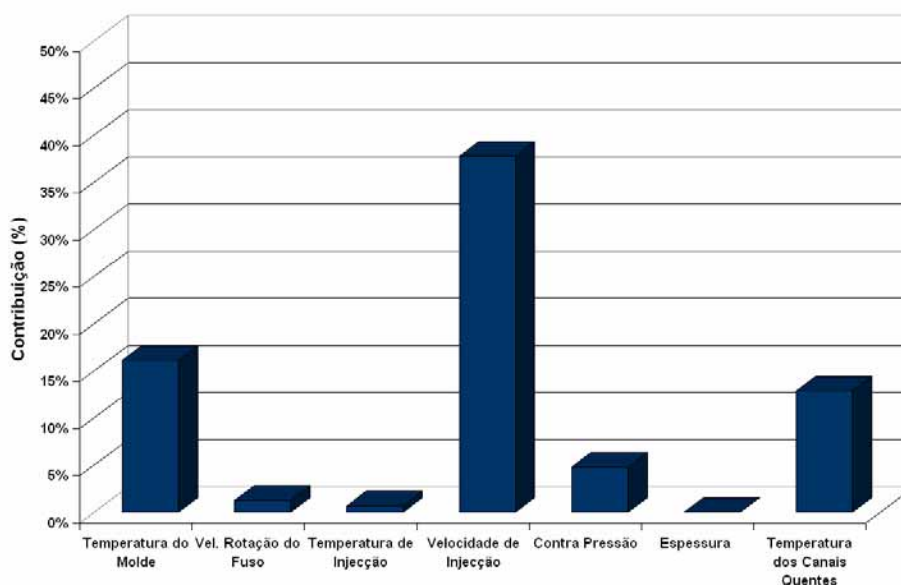


Figura 31 - Contribuição das variáveis operatórias no módulo á tracção

Tabela 14 - Equações de optimização do módulo á tracção (MPa)

Factores codificados	329.74 + 17.71 A + 9.86 B – 11.03 C – 10.96 D + 2.46 E + 29.82 F – 14.84 G	
5 mm	839.52855	+ 1.77127 Temp. Molde + 0.19711 Vel. Fuso – 0.73559 Temp. Inj.
7 mm	899.17822	– 0.087669 Vel. Inj. + 0.98290 C. Pressão – 0.98929 Temp. Canais Quentes



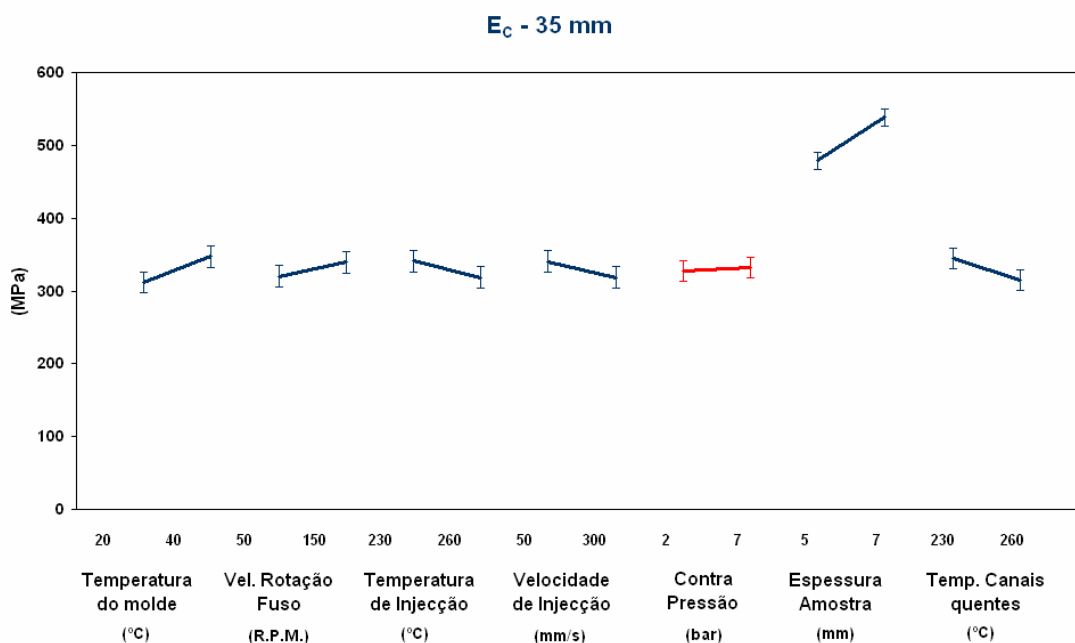


Figura 32 - Influência das variáveis operatórias no módulo á compressão

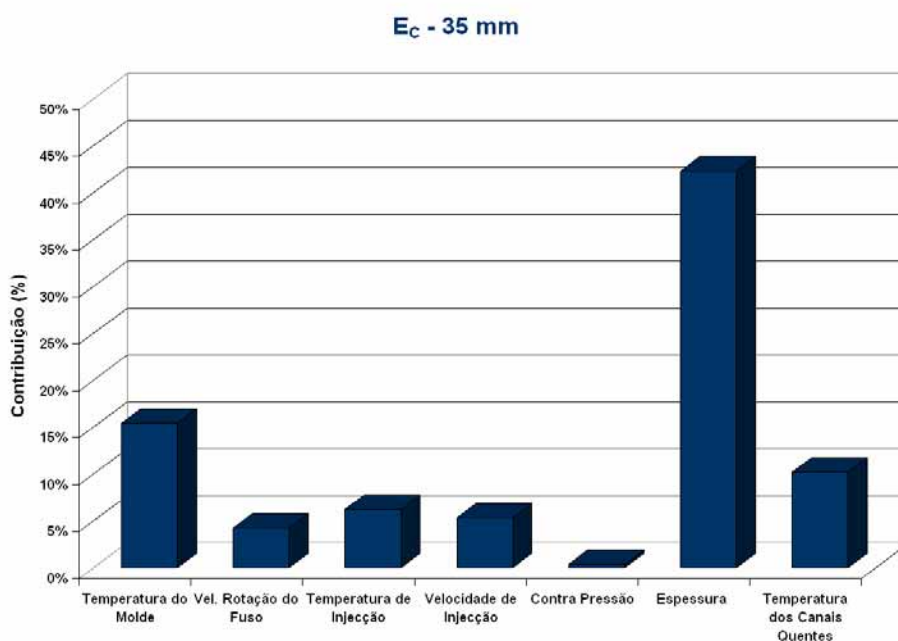


Figura 33 - Contribuição das variáveis operatórias no módulo á compressão

Tabela 15 - Equações de optimização do módulo á compressão (MPa)

Factores codificados	$565.2 + 18.48 A + 6.81 B - 2.75 C - 31.10 D - 11.29 E + 0.13 F + 17.79 G$	
5 mm	314.74979	+ 1.84759 <i>Temp. Molde</i> + 0.13612 <i>Vel. Fuso</i> - 0.18320 <i>Temp. Inj.</i> - 0.24883 <i>Vel. Inj.</i> - 4.51597 <i>C. Pressão</i> + 1.18619 <i>Temp. Canais Quentes</i>
7 mm	315.00212	





E_f - 35 mm

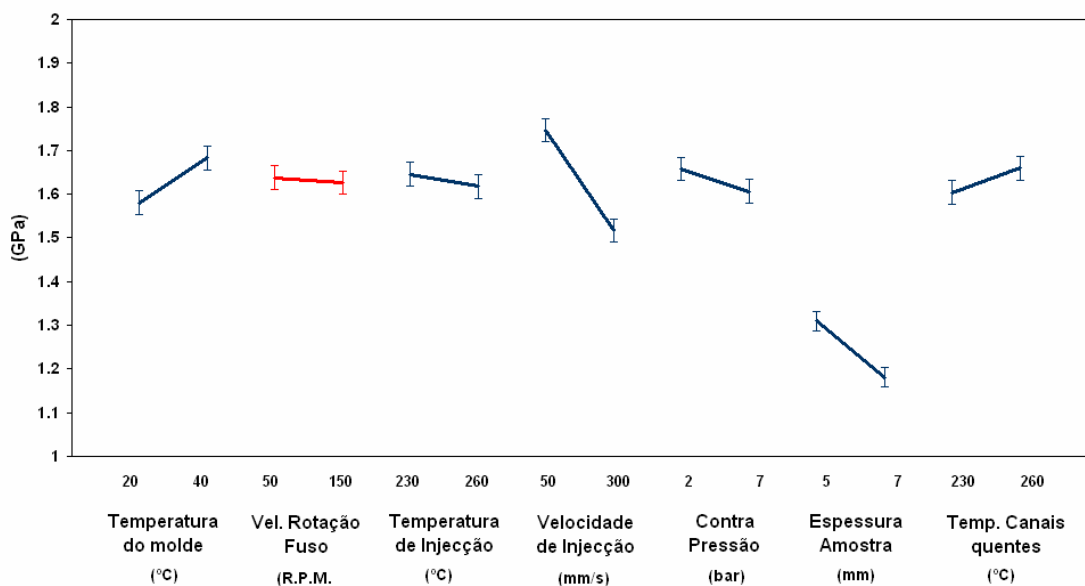


Figura 34 – Influência das variáveis operatórias no módulo á flexão

E_f - 35 mm

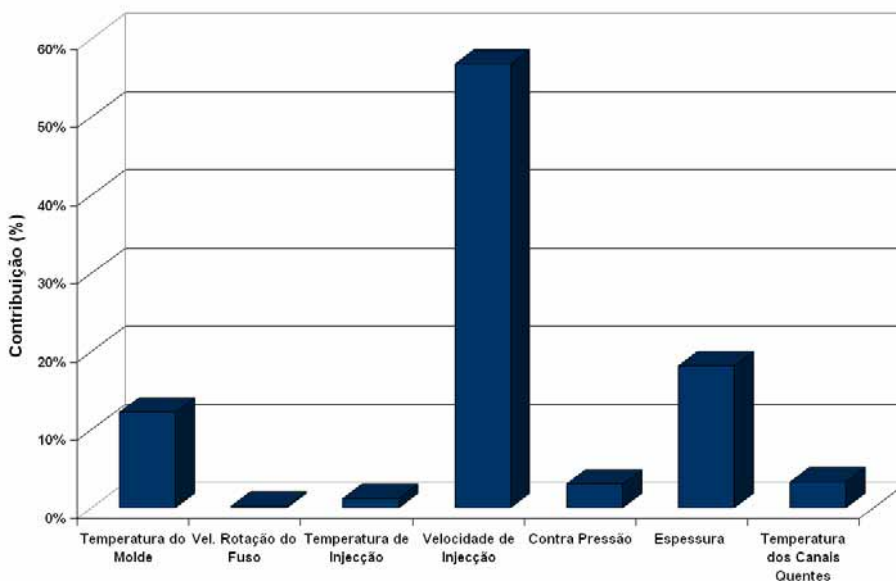


Figura 35 - Contribuição das variáveis operatórias no módulo á flexão

Tabela 16 - Equações de optimização do módulo á flexão (MPa)

Factores codificados	1631.99 + 51.57 <i>A</i> – 5.61 <i>B</i> – 14.17 <i>C</i> - 114.74 <i>D</i> – 25.58 <i>E</i> – 64.43 <i>F</i> + 27.80 <i>G</i>	
5 mm	1150.41974	+ 5.15716 <i>Temp. Molde</i> – 0.11213 <i>Vel. Fuso</i> – 0.94460 <i>Temp. Inj.</i>
7 mm	1021.55675	– 0.91789 <i>Vel. Inj.</i> – 10.23225 <i>C. Pressão</i> + 1.85312 <i>Temp. Canais Quentes</i>





7 - Análise e discussão dos resultados

7.1 - Influência das variáveis operatórias na estrutura

7.1.1 - Análise dos resultados

As amostras obtidas foram avaliadas através da medição da percentagem de vazios, vulgarmente designada por porosidade, e pela caracterização estrutural, onde se determinam as densidades e dimensões celulares.

Os resultados da análise de Taguchi definem que, aumentos na velocidade de injeção e reduções de temperatura do molde são determinantes para a maximização da capacidade de expansão (porosidade). É igualmente possível verificar, que o efeito da velocidade de injeção é mais significativo em secções próximas do ataque do que no final do escoamento, efeito traduzido pela queda de aproximadamente 30% registada pela comparação das contribuições a 35 mm do ataque e as que consideram a totalidade das amostras produzidas (discos). Esta tendência, é aparentemente compensada pela temperatura do molde que, com o mesmo diferencial tem maior significado no final do enchimento. Em conjunto, a velocidade de injeção e a temperatura do molde, são responsáveis por 90% das contribuições para o aumento da porosidade. A contra-pressão, embora com menor significado estatístico do que as anteriores (2%), assume relevância por ser a única variável em que a contribuição se manteve praticamente constante ao longo da totalidade do escoamento. Os restantes 8%, são o somatório das contribuições das restantes variáveis, da qual se destaca o efeito da temperatura de injeção na fase inicial de enchimento e a dos canais quentes no final do comprimento de fluxo.





Estruturalmente, por ser representativo do escoamento induzido pelo equipamento de injeção, foram caracterizadas amostras cortadas a 35 mm do ataque, em termos de dimensões médias celulares e razões de casca.

De acordo com a análise de Taguchi, a velocidade de injeção, que representa 80% do total das contribuições, é a variável com maior significado na definição da razão de casca nesta região. Aumentos na velocidade de injeção, facilitam a redução das razões de casca. Igual efeito, é conseguido com o aumento da temperatura de injeção e a redução da contra-pressão. Em conjunto, estas últimas representam 16% do total das contribuições na definição deste tipo de estruturas, salientando-se o efeito da temperatura de injeção que, isolada, é responsável por 14%. Com menor significado estatístico, é ainda possível reduzir as razões de casca, aumentando as temperaturas do molde e dos canais quentes, a velocidade de rotação do fuso ou utilizando espessuras de impressão superiores.

As dimensões médias celulares, são principalmente dependentes da espessura das amostras produzidas (65%), da velocidade de rotação do fuso (20%) e da temperatura de injeção (12%). A utilização de amostras mais espessas, velocidades de rotação do fuso elevadas ou temperaturas de injeção baixas são favoráveis à geração de estruturas com dimensões celulares reduzidas. Igual tendência, verifica-se com o aumento da contra-pressão, velocidade de injeção ou temperatura do molde e redução na temperatura dos canais quentes, embora com menor significado estatístico nos níveis considerados neste trabalho.

Ao determinar experimentalmente as dimensões médias celulares em oito camadas ao longo da espessura (figura 44), foi possível avaliar a influência das variáveis operatórias na homogeneidade estrutural.





Esta propriedade, é extremamente dependente da espessura das amostras utilizadas (51%) e da velocidade de rotação do fuso (29%). Amostras espessas e velocidades de rotação de fuso elevadas, promovem a obtenção de estruturas mais homogéneas. Estas, são igualmente obtidas por reduções na temperatura do molde (3.22%), aumentos na velocidade de injeção (6.92%), contra-pressão (4.16%) e temperaturas de canais quentes (5.32%), não sendo significativo o efeito da temperatura de injeção.

A densidade celular média e a distribuição de densidades ao longo da espessura, são essencialmente influenciadas pela velocidade de injeção, pela espessura da amostra, pela velocidade de rotação do fuso e pela contra-pressão. Aumentos de velocidade de injeção, rotação do fuso ou da espessura das amostras, geram estruturas com elevada densidade e variação de densidades celulares superiores. Aumentos de contra-pressão por sua vez provocam o efeito contrário. Contudo, aumentos da temperatura do molde e reduções nas temperaturas dos canais quentes, que, embora não afectem significativamente a densidade celular, contribuem para o aumento da variação das densidades ao longo da espessura.



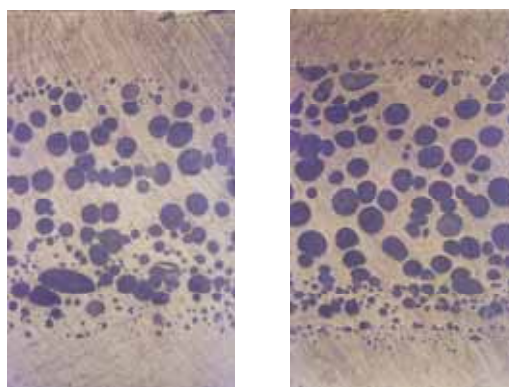


7.1.2 - Discussão dos resultados por variável

Velocidade de Injecção

A velocidade de injecção é a variável com maior significado na porosidade. A utilização de velocidades de injecção elevadas, possibilita a obtenção de quedas de pressão maiores e praticamente instantâneas, ao longo do comprimento de fluxo. Quanto mais rápida for a descompressão, maior será o número de células formadas, porque maior será a instabilidade termodinâmica induzida no sistema, maior a densidade e menores as dimensões celulares na fase de enchimento, o que reduz a quantidade de gás perdido através da frente de fundido. Velocidades de injecção baixas provocam enchimentos de molde lentos, que geram espessuras de casca mais grossas, que, ao restringirem o canal de fluxo, obrigam a que se tenha de exercer maior pressão na zona do ataque para conseguir completar a moldação. Este efeito, não só influencia a redução das massas volumicas das amostras, como a sua distribuição ao longo do caminho de fluxo, sendo por isso, obtidas amostras mais densas na zona do ataque do que no final do enchimento. Em enchimentos radiais, este efeito é ainda agravado pela redução progressiva da velocidade (medida localmente na cavidade) ao longo do comprimento de fluxo. A figura 36, representa duas secções cortadas de uma mesma moldação, respectivamente a 35 e 55 mm do ataque.





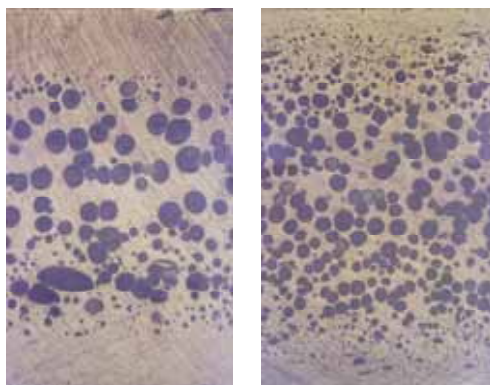
35 mm
 $\rho=0.651$ (g/cm³)

55 mm
 $\rho=0.631$ (g/cm³)

Figura 36 - Densidades ao longo do comprimento de fluxo

A homogeneidade estrutural ao longo da espessura é igualmente afectada pelo valor desta variável. O enchimento da cavidade, de acordo com o modelo de Tadmor, é efectuado em fonte, promovendo a geração de uma casca, sendo junto a esta que as taxas de corte são mais elevadas. Por dissipação viscosa, aumenta nesta região a difusividade do gás, através do polímero que promove o crescimento celular. A secções de espessura sujeitas a taxas de corte elevadas, são associados os fenómenos de ovalização celular, onde, a transferência de massa para a célula em crescimento é superior, por ser maior a área exposta. Além disso, neste tipo de ambientes a nucleação é promovida mesmo quando a pressão de saturação é reduzida, o que permite a obtenção de estruturas com dimensões celulares praticamente uniformes ao longo da espessura e fluxo, mas com densidade celular superior nas regiões mais próximas da casca. Quando a velocidade é elevada a espessura de casca é inferior, o tempo de arrefecimento das moldações diminui, sendo possível efectuar reduções consideráveis aos tempo de ciclo das amostras produzidas.





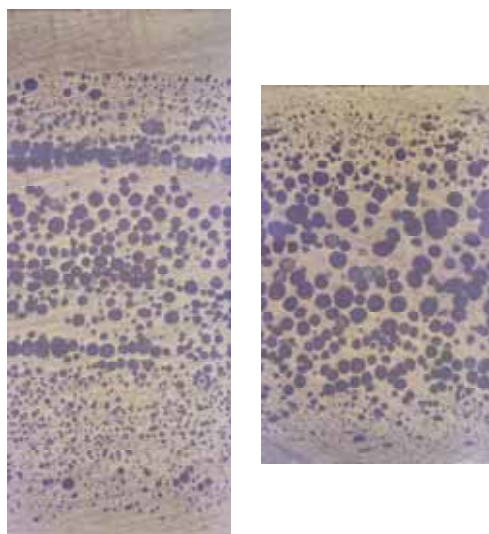
Condição 1
Vel. Inj. 50 mm/s

Condição 4
Vel. Inj. 300 mm/s

Figura 37 - Efeito da velocidade de injeção na densidade e dimensões celulares

Espessura

Ao aumentar a espessura da impressão, é reduzida a queda de pressão e facilitado o enchimento. A expansão é mais homogénea e são menores os efeitos de crescimento celular associados a taxas de corte, uma vez que estas serão bastante mais reduzidas em espessuras superiores. Como resultado, as dimensões celulares são tipicamente inferiores, as cascas mais uniformes ao longo do comprimento de fluxo, densidade celular elevada e distribuição de tamanhos de poros mais uniformes ao longo da espessura.



Condição 2
Esp. 7 mm

Condição 4
Esp. 5 mm

Figura 38 - Influência da espessura nas dimensões celulares

$$\Delta P = -\frac{K}{(1-n)h^{2n+1}} \left(\frac{2n+1}{n} \frac{Q}{4\pi} \right)^n (R^{1-n} - R_0^{1-n})$$

h - espessura da cavidade
Q - Débito
K - constante da lei de potência
n - constante do material

Equação 38 - Queda de pressão em enchimentos radiais

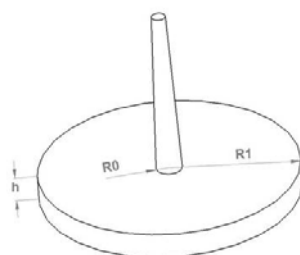


Figura 39 - Variáveis geométricas de um disco

Temperatura do Molde

Ao reduzir-se a temperatura do molde, aumentou-se o tempo disponível para o crescimento celular e consequentemente a porosidade, uma vez que as cascas produzidas são mais espessas. Este efeito é traduzido pelo modelo de Barrie. Além disso, como são aumentadas junto á casca as taxas de corte, promove-se a nucleação





e facilita-se o crescimento celular e o aumento da difusão do gás, reflectido pela tendência para a homogeneização da distribuição de densidades ao longo da espessura, mesmo sem alteração nas dimensões celulares médias.

$$t_s = \left(\frac{\delta}{2Y\sqrt{\alpha_{ef}}} \right)^3$$

δ – Espessura da parede solidificada (m)

α_{ef} - Difusividade térmica efectiva média (m²/s)

t_s - Tempo de solidificação (s)

Y - Temperatura adimensional

$$Y = \frac{T_x - T_m}{T_f - T_m} \quad \alpha_{ef} = \frac{k_t}{\rho_E C_p}$$

T_x - Temperatura de não fluxo do material (°C)

T_m - Temperatura do molde (°C)

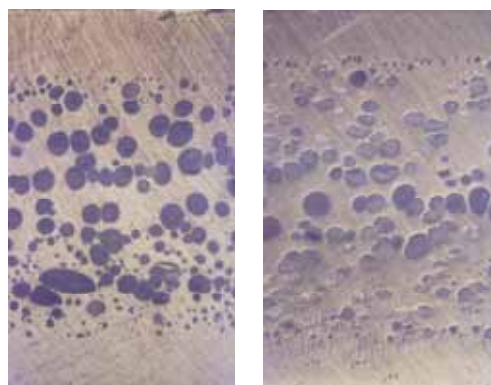
T_f - Temperatura do fundido (°C)

ρ_E - Massa volúmica espuma (kg/m³)

C_p - Calor específico do polímero matriz (kJ/(kg K))

k_t - Condutividade térmica do material (W/m K)

Equação 39 - Modelo de Barrie



Condição 1
Temp. Molde 20°C

Condição 5
Temp. Molde 40°C

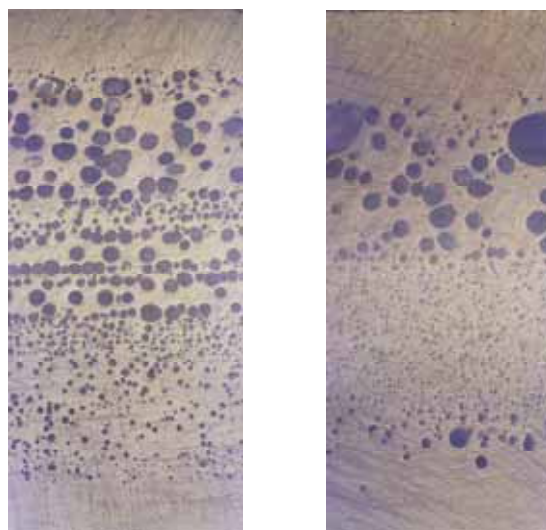
Figura 40 - Influência da temperatura do molde nas dimensões da casca e estrutura celular



Velocidade de rotação do fuso

O efeito térmico desta variável sobre o material é teóricamente dependente do seu valor instantâneo, uma vez que a energia fornecida pelas resistências diminui quando a velocidade de rotação aumenta, mas a energia mecânica dissipada é superior. O aumento da velocidade de rotação do fuso, no intervalo considerado neste trabalho promoveu o arrefecimento do material. Embora a redução nas dimensões celulares, não possa servir de argumento para esta tendência, uma vez que o aumento desta variável promove igualmente por agitação mecânica a nucleação. A tendência para a heterogeneidade verificada na análise de distribuição de densidades, justifica o efeito. Principalmente em amostras espessas (7 mm), que ao utilizar um maior volume de material se tornam mais sensíveis a esta influência, por aumentar o tempo de plasticização, é possível observar uma estrutura “multi-camada” perfeitamente definida, principalmente nas condições produzidas a velocidades de injeção reduzidas (3 e 7). O diferencial de densidades é provocado pelas diferentes temperaturas a que o material se encontra sujeito antes da injeção; o primeiro material a ser plasticizado e o que provém dos canais quentes, está por um período prolongado de tempo sujeito a temperaturas superiores. Nestas, é ainda possível verificar a presença de uma tonalidade amarelada ao longo do comprimento de fluxo, de agente expander não decomposto (figura 13) junto das camadas com maior densidade celular, estruturas tipicamente obtidas com temperaturas de fundido inferiores, que reforçam o efeito discutido.





Condição 3

Condição 7

Figura 41 - Estrutura "multi-camada" produzida a velocidades de injeção reduzidas

Temperatura de Injeção

A redução da temperatura do fundido, resulta tipicamente na redução do tamanho dos poros. Os perfis térmicos, têm influência directa na viscosidade e consequentemente na taxa de difusão do gás através do material. O aumento da viscosidade, que reduz a taxa de difusão do gás, também reduz a capacidade de dilatação da bolha e as perdas de material através da frente de fundido. Ao aumentar a espessura de casca está igualmente a aumentar-se as taxas de corte junto á parede durante o enchimento da cavidade que ao possibilitarem reduções de viscosidade por aumento local de temperatura (dissipação viscosa), promovem a nucleação e o crescimento celular nesta região, tendência traduzida nos resultados pela redução da densidade celular média e variação da densidade celular ao longo da espessura.

Contra-Pressão

Ao aumentar a contra-pressão está-se a promover a homogeneidade da mistura, a garantir a decomposição do agente expensor e a reduzir a viscosidade do material no





cilindro por aumento do tempo de plasticização. Sucessivamente ao pressurizar o fundido está-se a aumentar a solubilidade do agente expensor no fundido, a inibir a geração de microvazios no interior do cilindro e a aumentar a taxa de nucleação. Ao ser rapidamente transferido para a impressão, como a viscosidade do fundido é reduzida, a casca gerada durante o enchimento será mais fina, e a queda de pressão na impressão inferior, o que possibilita enchimentos de molde mais rápidos e a utilização de volumes de material inferiores para completar a moldação. Com a redução da quantidade de material utilizado, reduz-se igualmente a pressão hidrostática ao longo do comprimento de fluxo, que associado á elevada difusividade do gás a temperaturas elevadas promove o crescimento celular. Com viscosidades praticamente uniformes ao longo da espessura, o crescimento celular é responsável pela compactação e possível colapso dos poros junto á parede, que contribui para o aumento da espessura da casca e a obtenção de estruturas com distribuição de dimensões celulares mais heterogéneas ao longo da espessura. Alguma ovalização celular que se verifique entre a meia espessura da peça e a parede da impressão, pode ser atribuída a este factor.

Temperatura dos Canais Quentes

A utilização de temperaturas de canais quentes inferiores á temperatura de injeção, cria uma obstrução térmica ao canal de fluxo que conseqüentemente aumenta a queda de pressão entre o cilindro e a impressão. Ao submeter o fundido a pressões e taxas de corte elevadas aumenta-se a taxa de nucleação, sendo o efeito na estrutura idêntico ao descrito para aumentos de contra-pressão.





7.1.3 - Simulação da fase de injeção

Ao simular o enchimento da impressão, foi possível relacionar e demonstrar a correspondência entre as secções de espessura com maior densidade celular, com as regiões onde se verificam as taxas de corte mais elevadas, sugerindo que, taxas de corte elevadas são promotoras de nucleação. Os gráficos da figura 42, relacionam os perfis de taxas de corte previstos por simulação com a distribuição do número de poros médios, medidos ao longo da espessura. Se estes forem ainda relacionados com os perfis de dimensões médias celulares (figura 43) é ainda possível verificar que é nestas regiões que o crescimento é mais acelerado, tendo-se registado inclusivé, para a condição 5 a situação em que o crescimento celular acelerado das secções de espessura sujeitas a taxas de corte elevadas, permitem a obtenção de poros com maiores dimensões, e maior densidade celular do que na secção central de escoamento. Esta correspondência foi apenas verificada nas condições produzidas com espessuras de 5mm. Nas espessuras de 7 mm, como anteriormente discutido na influência da velocidade de rotação do fuso, as estruturas produzidas foram influenciadas pelo efeito térmico da fase de plasticização, situação que não foi possível considerar na simulação. Na figura 44, estão caracterizados os perfis térmicos previstos por simulação por condição no final da injeção. Com estes é possível verificar que a não simetria celular que se verifica na maioria das condições é justificada por um perfil não simétrico de temperatura, que se associa a efeitos de entrada do material na impressão. Estes servem igualmente para reforçar a análise à velocidade de rotação do fuso, uma vez que a secções de espessura com temperaturas mais elevadas deveriam estar associadas secções com reduzidas densidades e dimensões celulares superiores.



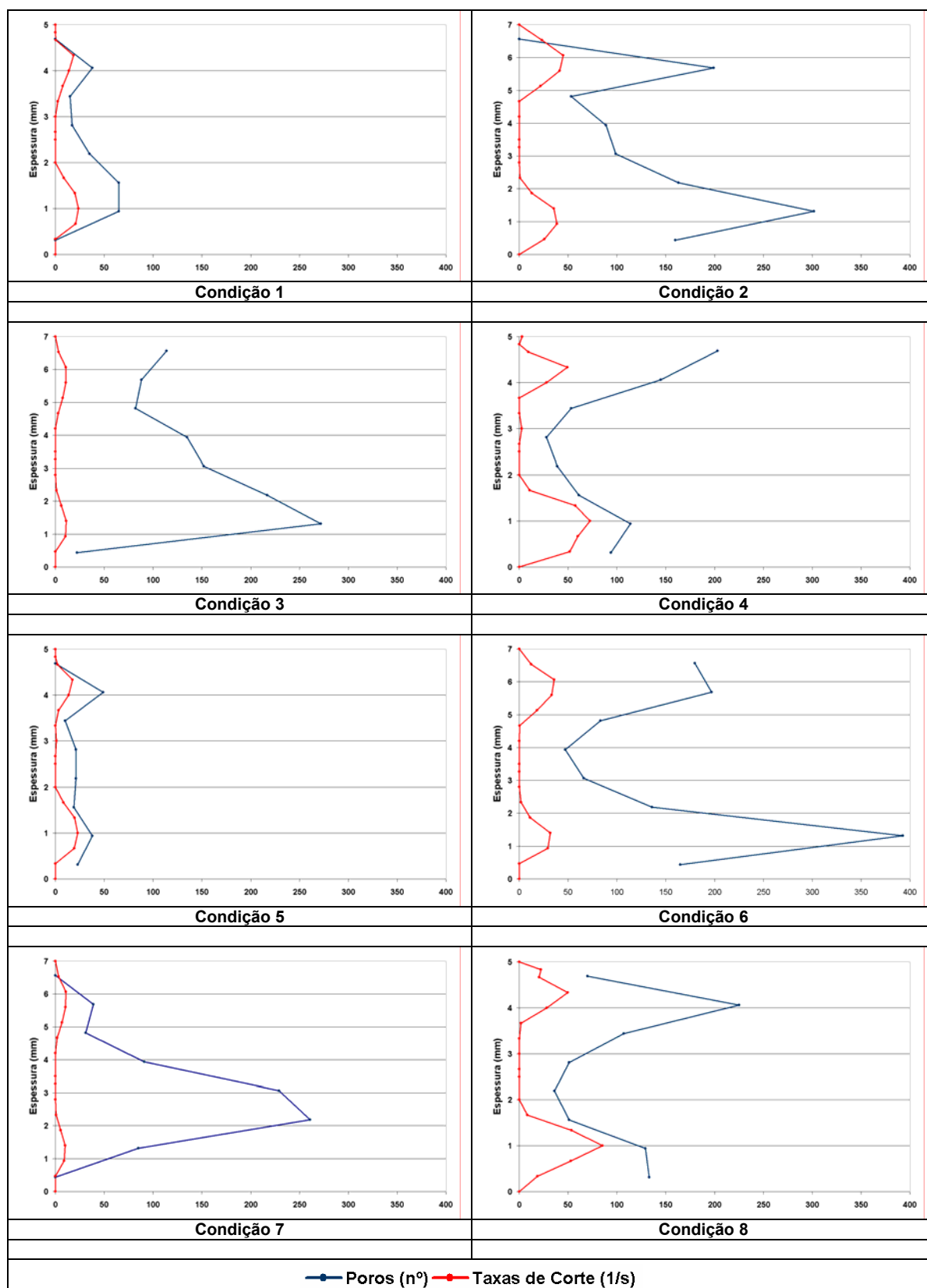


Figura 42 - Relação entre as taxas de corte previstas teoricamente e o nº de poros medidos experimentalmente ao longo da espessura a 35 mm



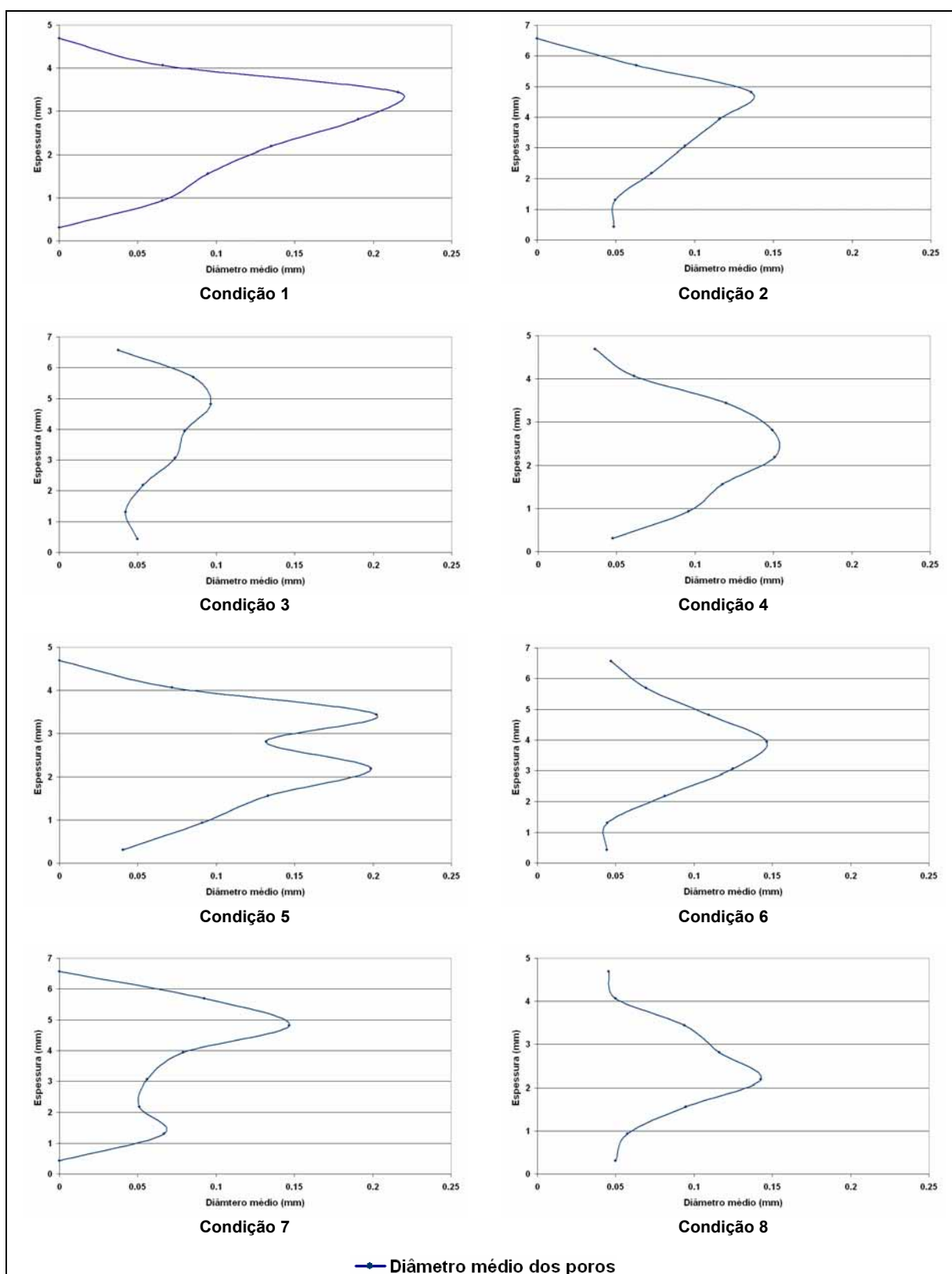


Figura 43 - Registo experimental do diâmetro médio de poros ao longo da espessura a 35 mm do ataque



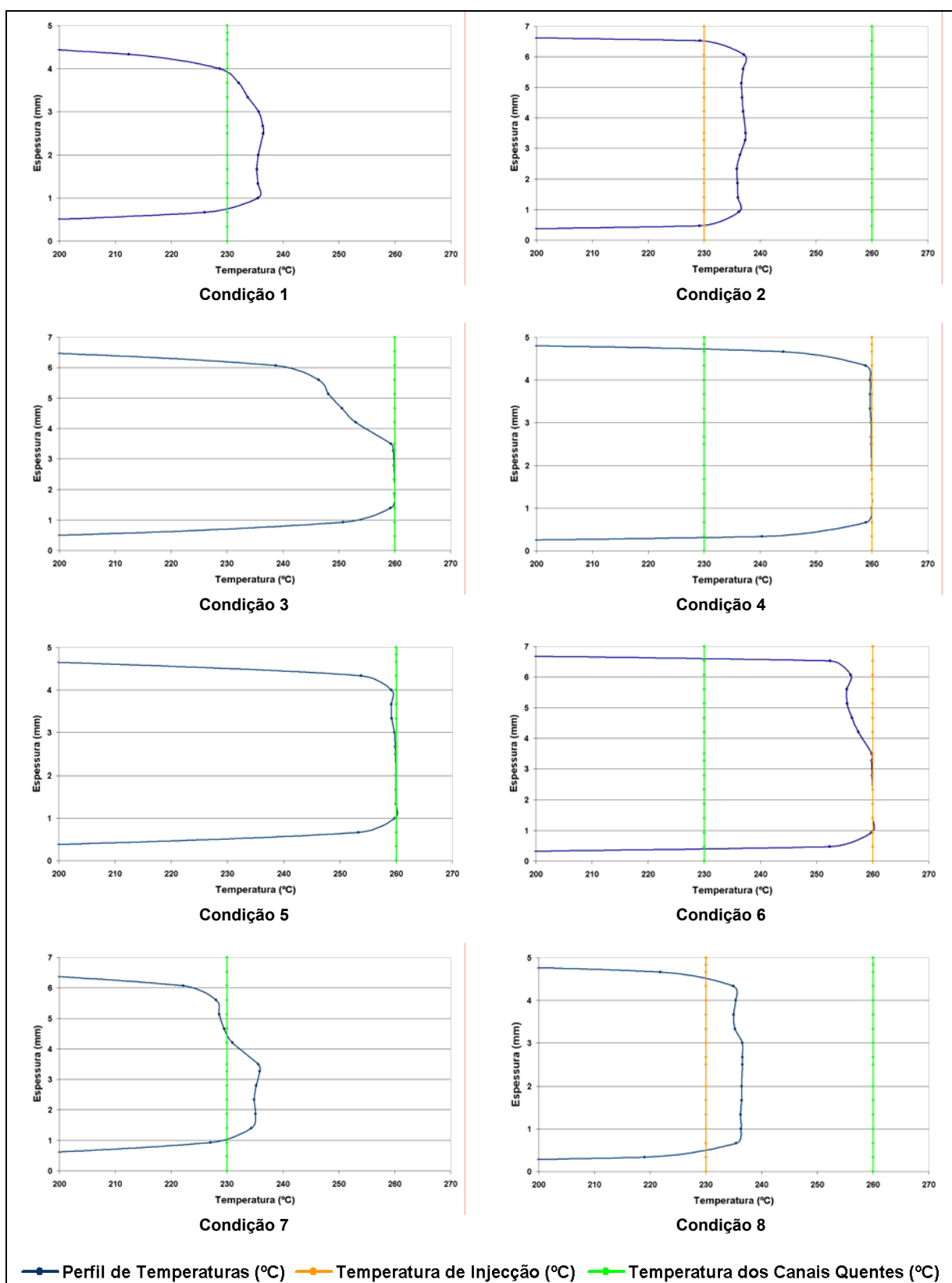


Figura 44 – Perfil de temperaturas no final do enchimento, temperatura de injeção e canais quentes por condição, a 35 mm do ataque, previstos por simulação





7.2 - Influência da estrutura nas propriedades mecânicas

A avaliação das propriedades mecânicas das amostras produzidas foi utilizada essencialmente como confirmação experimental da análise estrutural efectuada. Enquanto que os resultados de tracção uniaxial, permitiram avaliar a resistência da estrutura sólida, os ensaios de compressão permitiram avaliar a resistência ou qualidade da espuma.

7.2.1 - Ensaio de tracção

Os resultados dos ensaios de tracção, são essencialmente dependentes da velocidade de injeção (36%), da temperatura do molde (15%), da temperatura dos canais quentes (10%) e da contra-pressão (4%). Ao aumentar a velocidade de injeção, além de se aumentar a porosidade das amostras, está-se essencialmente a reduzir a espessura de camada sólida da casca. Como se está a reduzir a secção resistente da estrutura a resistência á tracção vai diminuir. Ao aumentar a temperatura do molde, embora se esteja a promover a redução da espessura da casca, está-se a reduzir a porosidade das amostras, sendo as camadas subjacentes á casca caracterizadas pela presença de uma elevada quantidade de poros de reduzidas dimensões, o que cria uma falsa ilusão de casca pela heterogeneidade de dimensões celulares ser elevada neste tipo de estruturas (condição 5), o que se traduz no aumento da resistência á tracção. Ao aumentar a contra-pressão, embora a espessura da casca seja superior, o efeito significativo desta variável reflete-se no aumento da densidade e dimensões celulares do núcleo, e consequentemente na redução da resistência á tracção. Como foi discutido na análise estrutural, a redução da temperatura dos canais quentes tem um efeito sobre a estrutura, semelhante ao que se obtém com o aumento da contra-





pressão. Desta forma se a temperatura dos canais quentes for reduzida, é expectável a redução da resistência á tracção, essencialmente por redução da resistência do núcleo. No gráfico que se segue apresentam-se os resultados obtidos por condição testada.

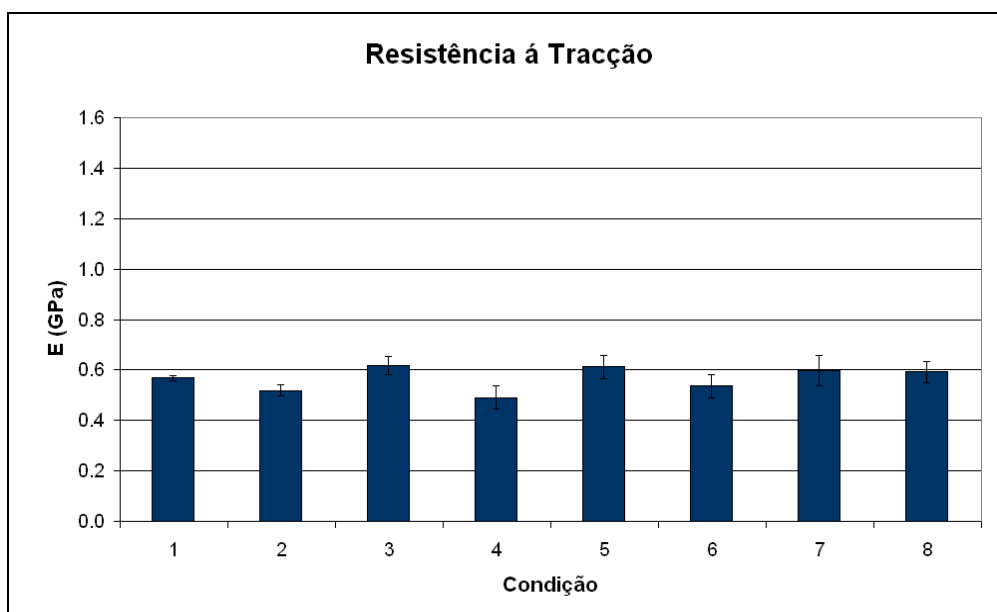


Figura 45 - Resultados experimentais do módulo á tracção

7.2.2 - Ensaio de flexão

Os resultados dos ensaios de flexão, como seria expectável, recriam as tendências dos obtidos para a tracção, por serem as regiões da casca as que oferecem maior resistência á tracção e as que são mais solicitadas nos ensaios de flexão. A espessura da cavidade é a única excepção, ao não ter significado estatístico nos resultados á tracção, permite concluir que estes são apenas dependentes da espessura da casca, o que pressupõe que a redução do módulo á flexão esteja apenas associado ao aumento do momento de inércia da secção.



A dependência destas propriedades da velocidade de injeção fica claramente demonstrada quando se comparam os resultados experimentais das condições 1 e 5, com os das condições 2 e 4. As primeiras, ao serem produzidas com velocidades de injeção baixas, gerando conseqüentemente cascas mais grossas, são caracterizadas por módulos á flexão e tracção mais elevados. A condição 5, comparativamente com a 1, permite ainda demonstrar o efeito do aumento da temperatura do molde, que ao gerar cascas superiores, se traduz na condição com os módulos á tracção e flexão mais elevados.

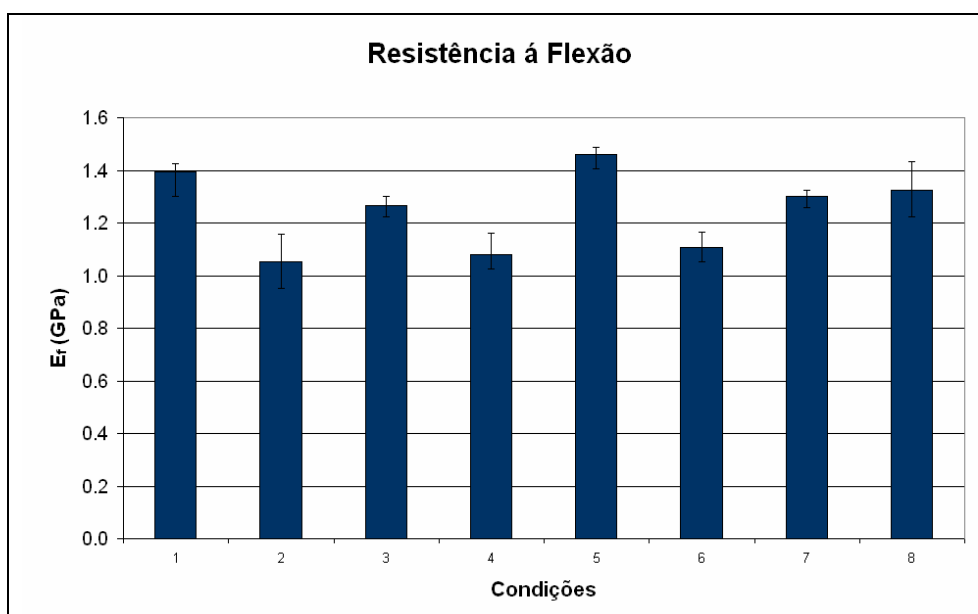


Figura 46 - Resultados experimentais da resistência á flexão

Na figura 47, a rigidez específica das amostras produzidas foi avaliada em função da rigidez específica do material base. Nesta, verifica-se que este tipo de produtos são caracterizados por terem uma elevada rigidez, o que possibilita a sua aplicação com sucesso em muitas aplicações industriais.

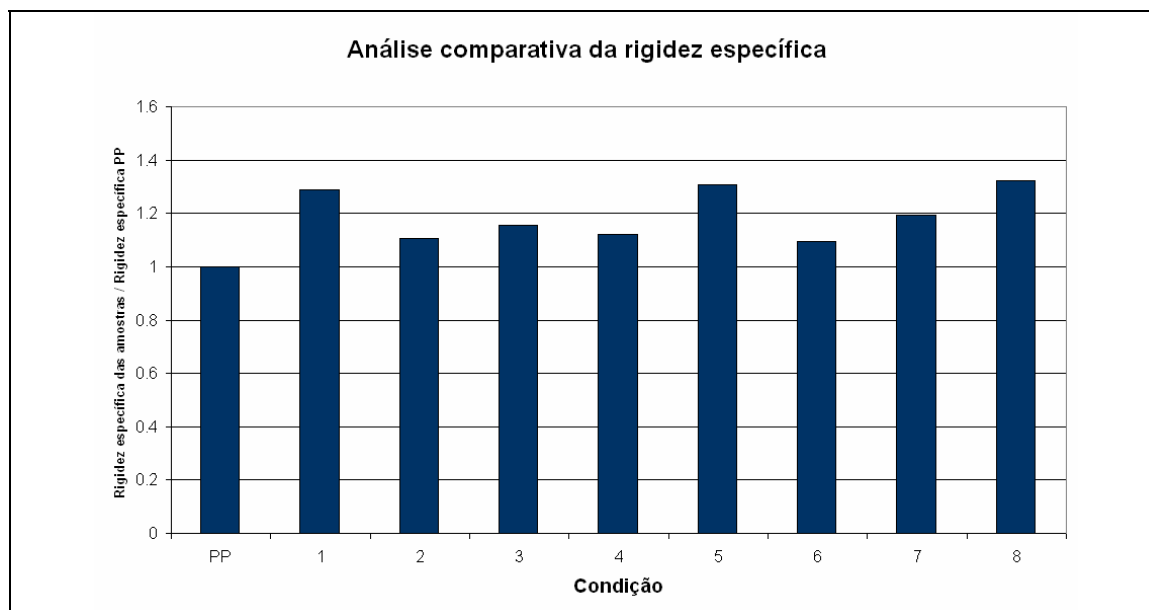


Figura 47 - Análise comparativa da rigidez específica das amostras em função da rigidez específica do material base

7.2.3 - Ensaio à compressão

Ao contrário dos anteriores, os ensaios de compressão permitem avaliar a qualidade da estrutura porosa. Neste caso, as variáveis com maior significado são a espessura da amostra (41%), temperatura do molde (14%), temperatura dos canais quentes (9%), temperatura de injeção (5%), velocidades de injeção (4%) e de rotação do fuso (3%). Em espumas isotrópicas, é normalmente possível relacionar a aumentos de porosidade, reduções no módulo à compressão [2,16,17]. Contudo, em estruturas tipo “sandwich”, a resistência à tração é extremamente dependente das diversas camadas constituintes. No gráfico que se segue mostra-se uma aparente dependência entre o módulo à compressão e a estrutura média celular das amostras produzidas com 5 mm (estruturas mais homogêneas), onde se verifica que, a aumentos na porosidade das amostras correspondem módulos à compressão superiores. Contudo, é possível verificar que os aumentos de porosidade são obtidos com a redução das dimensões celulares das amostras, e acompanhados com aumentos no módulo à





compressão. No último caso em que a porosidade aumenta, o módulo á tracção é reduzido, mas acompanhado pelo aumento das dimensões celulares.

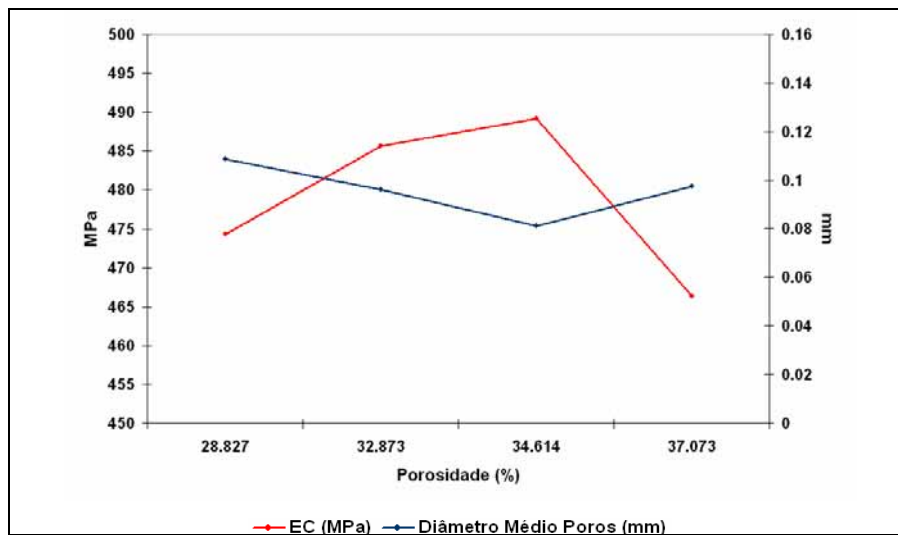


Figura 48 – Relação entre o módulo á compressão, a porosidade e as dimensões dos poros para as amostras de 5 mm

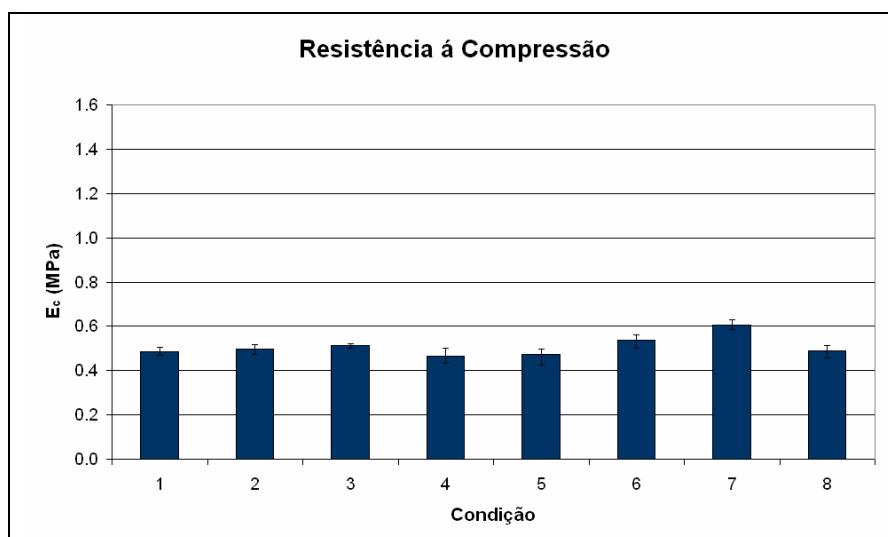


Figura 49 – Resultados experimentais da resistência á compressão



8 - Conclusões

Embora a utilização da metodologia experimental de Taguchi, não permita, para a maioria dos casos, correlacionar directamente o efeito de uma das variáveis com as estruturas obtidas, permite de uma forma simples compreender qual a influência e a relevância para o processo da alteração de algumas das principais variáveis operatórias.

Este trabalho, permitiu concluir que para maximizar a expansão, nem sempre é necessário estar a adicionar mais agente expensor na mistura. A optimização das variáveis operatórias, é por isso uma arma fundamental no processo de optimização de qualquer produto em que esta técnica seja utilizada.





9 - Considerações para trabalhos futuros

A capacidade instalada no molde utilizado na produção das amostras deste trabalho e a dependência provada que a estrutura celular tem das taxas de corte e quedas de pressão, sugere naturalmente a continuidade do trabalho efectuado, com o estudo mais aprofundado da influência das taxas de corte na nucleação e crescimento celular em ambientes em que a pressão é inferior á pressão de saturação. Ao permitir efectuar a rotação da cavidade ou ciclos de compressão/descompressão, poderá ser um contributo bastante interessante para tentar isolar a influência das duas variáveis em ambiente industrial.





10 - Referências bibliográficas

1. Reedy M,E., “*Chemical Foaming Agents Improve Performance and Productivity*”, Caropreso Associates
2. Throne J.L. “*Thermoplastic Foams*”, Sherwood Publishers (1996)
3. Hunter B. A. “*Chemical Foaming Agents Chemistry and Decomposition Mechanisms*”, Uniroyal Chemical Company
4. Sheth H. and Chen L., “*Initial Stages of Bubble Growth During Foaming Process*”, Trexel, Inc.
5. Doroudiani S., Park C.B. and Kortschot M.T., “*Effect of the Crystallinity and Morphology on the Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymers*”, Polymer Engineering and Science, Nov. (1996)
6. Jingyi Xu and David Pierick, “*Microcellular Foam Processing in Reciprocating-Screw Injection Molding Machines*”, Trexel Inc.
7. Klempner D. and Frisch K.C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*”, Hanser (1991)
8. Sun X., Liu H., Li G., Liao X. and He J., “*Investigation on the Cell Nucleation and Cell Growth in Microcellular Foaming by Means of Temperature Quenching*”, Willey InterScience, Feb. (2004)
9. Park C.B., Baldwin D.F. and Suh N.P., “*Effects of the Pressure Drop Rate on Cell Nucleation in Continuous Processing of Microcellular Polymers*”, Polymer Engineering and Science, March (1995)
10. Favelukis M., Tadmor Z. and Semiat R., “*Bubble Growth in a Viscous Liquid in a Simple Shear Flow*”, AIChE Journal, Apr. (1999)
11. Chen L., Sheth H. and Wang X., “*Effects of Shear Stress and Pressure Drop Rate on Microcellular Foaming Process*”, Trexel, Inc.





-
12. Anderson M.J. and Kraber S.L., "*Keys to Successful Designed Experiments*", Stat-Ease, Inc.
 13. Chang T.C. and Faison E., "*A Study of the Effects of Process Conditions on the Shrinkage of Plastic Parts in Injection Molding by the Taguchi Method*", ANTEC (2000)
 14. Schmidt S.R. and Launsby R.G. "*Understanding Industrial Designed Experiments*", 4th edition, Air Academy Press (1997)
 15. Naguib H.E., Park C.B., Pranzner U. and Reichelt N., "*Strategies for Achieving Ultra Low-Density Polypropylene Foams*", Polymer Engineering and Science, Jul. (2002)
 16. Ramsteiner F., Fell N. and Foster S., "*Testing the Deformation Behaviour of Polymer Foams*", Elsevier Science Ltd. (2001)
 17. Godinho J., Sampaio M. and Cunha A.M., "*Development of 3D Porous Scaffolds of Starch Based Polymers by Conventional Injection Moulding*", 18th Annual Meeting of Polymer Processing Society, Guimarães, Jun. (2002)

