



DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DE POLÍMEROS POR REOMETRIA

Thais Machado Farias^{1,2}, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo^{1,2}, Argimiro Resende Secchi¹

¹ Grupo de Integração, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP)

² Laboratório de Processamento de Polímeros (Latep)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {thais, nilo}@enq.ufrgs.br, arge@peq.coppe.ufrj.br

Palavras Chave: Reologia, Módulos Dinâmicos, Espectro de Relaxação, Reptação, Distribuição de Massa Molar, Problemas Inversos, Otimização

Resumo: A caracterização de um polímero em termos de massa molar requer tanto a determinação do valor médio desta propriedade como a obtenção de parâmetros adicionais que forneçam informação sobre o formato da distribuição de massa molar (DMM). Recentemente surgiram na literatura métodos baseados em teorias moleculares (reptação e reptação dupla) para determinar a DMM a partir de medidas experimentais dos módulos dinâmicos $G'(\omega)$ e de $G''(\omega)$, sendo que uma das etapas de resolução deste problema é a determinação do espectro de relaxação baseado no modelo de Maxwell. Esses métodos consistem na determinação de uma DMM que permita obter um determinado conjunto de propriedades do material, no caso, o seu espectro de relaxação. Portanto, este é um caso típico de problema inverso. O objetivo desta fase do trabalho foi implementar diferentes metodologias para a obtenção da DMM e fazer uma comparação entre elas em termos de desempenho, bem como os diferentes modelos moleculares (Doi-Edwards, Doi e des Cloizeaux) baseados na teoria da reptação dupla e propostos pela literatura. Para isso, foram consideradas duas abordagens: a primeira consiste em resolver o problema através do cálculo explícito do espectro de relaxação enquanto a segunda utiliza uma aproximação paramétrica, evitando a necessidade do cálculo explícito. A implementação dos métodos de estimação dos espectros de relaxação discreto e contínuo é uma importante ferramenta que já foi desenvolvida. Com relação às estimativas de massa molar, esta etapa do trabalho esteve centrada na compreensão e implementação das diferentes técnicas, não tendo ainda sido possível analisar detalhadamente a influência dos vários parâmetros característicos de cada método. Os resultados obtidos até o momento indicam que a implementação dos métodos utilizados foi feita de maneira adequada, visto que foi possível obter curvas de DMM a partir de dados de reometria. No entanto, as diferenças observadas entre as DMM's obtidas e as curvas de GPC foram maiores que aquelas apresentadas na literatura.

1 Introdução

Polímeros se diferenciam dos demais materiais por possuírem uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar. Além disso, a natureza aleatória das reações de polimerização faz que o polímero produzido apresente moléculas de diferentes tamanhos. Assim, a caracterização de um polímero em termos de massa molar requer tanto a determinação do valor médio desta propriedade como a obtenção de parâmetros adicionais que forneçam informação sobre o formato da distribuição de massa molar (DMM). A determinação da DMM e de seus parâmetros é de fundamental importância prática, visto que ela tem influência direta sobre a processabilidade e as propriedades finais de um material polimérico, constituindo-se em uma das variáveis importante em termos de controle de processos de polimerização.

Um dos principais problemas relacionados ao uso de informação relativa a DMM como variável de controle em processos de industriais de polimerização é o fato de que a cromatografia por permeação de géis (GPC), que é o método mais consagrado para determinação da DMM, requer o uso de solventes tóxicos e apresenta tempos de análise e custos elevados. Assim, existem várias vantagens práticas que estimulam o desenvolvimento de técnicas que permitam determinar DMM a partir de medidas reológicas.

Uma das primeiras técnicas que surgiram na literatura para determinação da DMM a partir de dados reológicos foi a apresentada por Tuminello *apud* Tuminello e McGrory[1]. Nesta técnica a conversão de dados dinâmicos do módulo elástico $G'(\omega)$ em curva de distribuição de massa molar cumulativa era feita através de uma expressão analítica simples. No entanto, as curvas obtidas através deste método caracterizavam-se por apresentar uma multimodalidade artificial, ou seja, não verificada nas análises por GPC. Em um trabalho posterior, Tuminello e McGrory[1] aplicaram a mesma metodologia a dados de módulo de relaxação $G(t)$, encontrando também neste caso problemas de bimodalidade artificial.

Mais recentemente foram apresentados métodos baseados em teorias moleculares (Teoria da Reptação e Teoria da Reptação Dupla) [2-7]. Os passos para a obtenção da DMM nestes métodos podem ser resumidos da seguinte maneira: i) a partir de medidas experimentais de $G'(\omega)$ e de $G''(\omega)$ calcula-se o espectro de relaxação; ii) impõe-se um formato de função de distribuição para a DMM e escolhe-se um modelo molecular que incorpore o conceito da Dupla Reptação para representar o processo de relaxação das moléculas do polímero; iii) com base na forma de DMM e modelo molecular escolhidos, estima-se os parâmetros da



DMM pela minimização da diferença entre o módulo de relaxação calculado em (i) e o módulo de relaxação calculado a partir do modelo molecular. Fica evidente que o passo final desta metodologia consiste na determinação de uma DMM que permita obter um determinado conjunto de propriedades do material final, no caso, o seu espectro de relaxação. Portanto, este é um caso típico de problema inverso.

Entre os métodos baseados em teorias moleculares destacam-se duas propostas de abordagem. A primeira consiste em resolver o problema seguindo exatamente os passos descritos acima [2-5] e será designada neste trabalho como metodologia baseada no cálculo explícito do espectro de relaxação. A segunda utiliza uma aproximação paramétrica [6,7] que evita a necessidade de que a etapa (i) do procedimento descrito acima seja efetuada explicitamente.

Quando a primeira destas alternativas é utilizada, ou seja, quando é feito o cálculo explícito do espectro de relaxação, surge uma dificuldade matemática relacionada ao mal condicionamento dos sistemas de equações a serem resolvidos, devido ao fato de que a descrição do espectro gera um número muito grande de incógnitas com relação à quantidade de dados experimentais geralmente disponíveis. Um método que tem sido usado com bastante sucesso para lidar com esta dificuldade em problemas de determinação de DMM é o da regularização de *Tikhonov* [8,9].

Já na abordagem com aproximação paramétrica, a dificuldade relacionada ao mal condicionamento é evitada, pelo fato de que o cálculo do espectro de relaxação é feito de modo implícito. Em contrapartida, este método requer um maior tempo de cômputo, devido ao grande número de termos das aproximações paramétricas, os quais devem ser avaliados a cada passo do processo de otimização. Além disso, o formato das aproximações paramétricas proposta na literatura parece ter uma robustez limitada, sendo que a sua precisão dependeria das características de relaxação específicas de cada polímero.

Em 1995, Wasserman [10] já usou a regularização de *Tikhonov* para obter predições de DMM com melhor concordância com as medidas de GPC. Na literatura destacam-se os trabalhos de Léonardi *et al* [2-5] em que foi possível converter o módulo de relaxação $G(t)$ calculado pelos modelos de relaxação a módulo complexo $G^*(\omega)$ usando a regularização de *Tikhonov*. Outro trabalho de destaque foi o de van Ruymbeke *et al* [6-7], em que foram usadas as aproximações paramétricas de *Schwarz* [11] para inverter o módulo de relaxação $G(t)$ calculado pelos modelos moleculares em módulos experimentais $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$. Nesses trabalhos, a estimação da DMM foi feita minimizando a diferença entre os módulos elástico e viscoso ($G'(\omega)$ e $G''(\omega)$) e seus valores experimentais. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com resultados de GPC, correta predição de mono e bimodalidade e polidispersão para polímeros lineares.

O objetivo desta fase do trabalho foi implementar estas diferentes metodologias para obtenção de DMM a partir de dados reológicos e fazer a comparação entre elas em termos de desempenho, bem como a comparação entre os diferentes modelos moleculares de relaxação baseados na teoria da reptação e de formatos de curvas de distribuição propostos na

literatura. A partir desta análise e de uma proposta de modificação no método de cálculo das integrais presentes nos modelos de relaxação, a qual será realizada na etapa final deste trabalho, espera-se estabelecer um método robusto para determinação da DMM a partir de medidas reológicas.

1.2 Fundamentos Teóricos

1.2.1 Distribuição de Massa Molar

Do ponto de massa molar, uma das características usuais dos polímeros comerciais é a de serem compostos por moléculas de tamanhos diferentes e que, geralmente, abrangem um a faixa relativamente ampla de valores de massa molar. Desta forma, a DMM pode ser representada, do ponto de vista matemático, na forma de alguma função de distribuição contínua genérica $P(M)$, onde P é a função de distribuição e M a massa molar.

Entre as funções de distribuição utilizadas na literatura para a descrição do formato da DMM em problemas de determinação da DMM a partir de dados reológicos [2,7], destacam-se a função GEX (Eq. 1), proposta por Glorr [12] (Eq. 5), e a distribuição Gaussiana (Eq. 2).

$$P(M) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \left(\frac{M}{M_{ref}}\right)^k \exp\left[-\left(\frac{M}{M_{ref}}\right)^m\right] \quad (1)$$

$$P(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln(PD)}} \exp\left[-\ln^2\left(\frac{M\sqrt{PD}}{M_w}\right) / 2\ln(PD)\right] \quad (2)$$

onde PD é a polidispersão, \bar{M}_w é a massa molar média ponderal e k , m , M_{ref} são parâmetros da distribuição GEX.

1.2.2 Propriedades viscoelásticas lineares

Na caracterização reológica de polímeros, os testes feitos a baixas deformações, de maneira a garantir que a relação entre tensão seja deformação é linear, são de grande importância. Isto ocorre porque os parâmetros determinados nestas condições de teste, chamados de propriedades viscoelásticas lineares, não dependem do valor da deformação aplicada, podendo ser relacionados diretamente com estrutura molecular do polímero. O modelo viscoelástico linear geral pode ser escrito como [13]:

$$\tau = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt \quad (3)$$

onde τ é a tensão, $G(t-t')$ é o módulo de relaxação, t é o tempo presente, t' é o tempo passado e $\dot{\gamma}(t')$ é a deformação.

A função $G(t-t')$ é uma função monotônica decrescente, a qual representa o processo de relaxação, ou seja, o decaimento de tensão que ocorre ao longo do tempo quando um material viscoelástico é submetido a um degrau de deformação e mantido, então, neste valor de deformação.



Dentro do estudo da viscoelasticidade linear, faz-se também bastante uso do espectro de relaxação do polímero $H(\lambda)$, que é definido matematicamente a partir do módulo de relaxação pela seguinte equação:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d \ln \lambda \quad (4)$$

Onde $G(t)$ é o módulo de relaxação, G_e é o módulo de relaxação de equilíbrio

O espectro de relaxação do polímero é uma função contínua que descreve a predominância de cada modo de relaxação, ou ainda, uma função distribuição de tempos de relaxação. Esta função praticamente define todo o comportamento viscoelástico linear de um polímero, visto que este pode ser relacionado com qualquer função material, assim como o módulo de relaxação.

Uma das maneiras mais simples de representar o comportamento viscoelástico linear é a partir do modelo de Maxwell, cuja idéia básica consiste em representar a molécula, do o ponto de vista mecânico, como a combinação em série de uma mola, responsável pela resposta elástica, e um amortecedor, responsável pela resposta viscosa. Para poder representar os múltiplos tempos de relaxação apresentados por polímeros polidispersos costuma-se ainda utilizar o que se conhece como Modelo de Maxwell Generalizado, que consiste em uma combinação de vários elementos ou modos de Maxwell, como mostra a Figura 1.

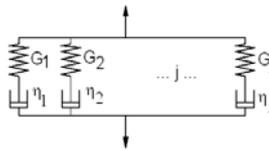


Figura 1: Esquema do Modelo de Maxwell
(G = módulo elástico, η = viscosidade)

Assim, a expressão do módulo de relaxação obtida pelo modelo de Maxwell é a seguinte:

$$G(t) = \sum_{j=1}^{\infty} g_j \exp(-t/\lambda_j) \quad (5)$$

onde g_j e λ_j são o módulo discreto de relaxação e o tempo de relaxação.

Da mesma forma, chega-se a expressões para o cálculo das propriedades viscoelásticas em regime oscilatório, como por exemplo, os módulos de armazenamento $G'(\omega)$ e perda $G''(\omega)$ em cisalhamento, dados nas Eqs. 9 e 10.

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (6)$$

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (7)$$

Conforme mencionado na Seção 1, um dos passos da obtenção da DMM a partir de dados reológicos é a obtenção do espectro de relaxação a partir da Eq. 4 ou das Eqs. 6 e 7, utilizando valores de $G(t)$ ou $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ obtidos experimentalmente. Nesta etapa é que se faz o importante o uso de técnicas de regularização [8,9].

1.2.3 Modelos moleculares de relaxação

A representação dos parâmetros reológicos por meio de modelos viscoelásticos como o modelo de Maxwell é de grande utilidade para fazer transformações entre dados obtidos em ensaios oscilatórios em dados de ensaios transientes, como os de testes de relaxação, e para obtenção do espectro de relaxação, conforme discutido na seção anterior. No entanto para associação destes parâmetros com curvas de distribuição de massa molar, faz-se necessária a utilização de modelos moleculares de relaxação.

A teoria de maior sucesso na predição do comportamento reológico de materiais poliméricos tem sido a da Reptação proposta por Gennes em 1971 (Marin e Montfort [14]). O modelo de reptação proposta considera o polímero como consistindo de uma cadeia polimérica sozinha dentro de um tubo imaginário, difundindo-se em uma rede tridimensional (gel polimérico), sendo a cadeia impedida de cruzar qualquer um dos obstáculos impostos pelo gel. Este movimento é semelhante ao movimento de uma cobra, sendo chamado de reptação (Figura. 2).

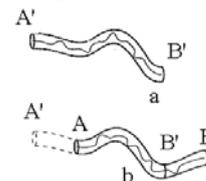


Figura 2: Reptação da cadeia dentro do tubo imaginário
(a) Posição inicial (b) A cadeia move-se por reptação [15]

Para análise das propriedades da relaxação de polímeros polidispersos deve-se levar em conta não só a reptação da cadeia em si, como também de seu meio circundante, que, em última análise, também é formado de cadeias de diversos comprimentos. Esse é o princípio da teoria da reptação dupla proposta por des Colizeaux *apud* des Colizeaux[18]. Quando se utilizam modelos moleculares baseados na dupla reptação, o módulo de relaxação do polímero polidisperso é escrito através de uma regra de mistura definida como uma integral sobre a DMM [2], de acordo à seguinte expressão:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left[\int_{\ln(2M_e)}^{+\infty} F^\beta(t, M) P(M) dM \right]^\beta \quad (8)$$

onde G_N^0 é o módulo de platô e $F(t, M)$ é o modelo molecular de relaxação expresso como uma função *Kernel*, que descreve a relaxação para um polímero monodisperso de massa molar M . O expoente β tem um o valor 2 no modelo original da reptação, porém valores diferentes vem sendo sugeridos.

Outro ponto importante a ser considerado é que cada restrição ou entrelaçamento não é fixo e tem um tempo de vida. Assim, mecanismos de reptação são combinados e segmentos do tubo são perdidos enquanto outro segmento ou cadeia da vizinhança tem um extremidade envolvida no entrelaçamento caracterizando a chamada renovação do tubo ("tube-renewal"), bem definida por Marin e Montfort[14]. Devido a essas considerações, a inclusão de termos levando



em conta a renovação do tubo tende a melhorar as predições de propriedades reológicas de polímeros polidispersos.

Neste trabalho são consideradas três funções citadas na literatura: a de Doi-Edwards[16], a de Doi[16,17] e a de des Cloizeaux[18]. Estas equações são apresentadas no Anexo 1.

Nos trabalhos de Léonardi *et al*[2] foi adicionado ao modelo de Doi Edwards no termo $F(t,M)$ um tempo correspondente ao efeito de renovação no tubo (“*tube-renewal*”) para melhor prever a polidispersão. Além disso, foram incluídos outros termos além da regra de mistura da Eq. 8, para considerar a relaxação das cadeias de Rouse entre entrelaçamentos e o movimento longitudinal das cadeias, bem como as contribuições das espécies sem entrelaçamento.

No trabalho de van Ruymbeke *et al*[6], foi testada a habilidade de predição das propriedades viscoelásticas do modelo de des Cloizeaux com dupla reptação. van Ruymbeke *et al*[5] propôs uma modificação incluindo também uma contribuição do processo de Rouse para melhor prever as propriedades de sistemas contendo uma fração significativa de cadeias com massa molares menores que a massa molar de entrelaçamentos ($M < 4M_e$).

2. Materiais e Métodos

2.1 Espectro de Relaxação

Para a determinação do espectro de relaxação foram implementadas as duas metodologias mais usuais na literatura, sendo que ambas se baseiam na utilização do modelo de Maxwell Generalizado. A principal diferença entre as duas metodologias está no número de modos considerado no modelo de Maxwell. A primeira utiliza um número relativamente pequeno de modos (geralmente menor que 10), sendo que neste caso são estimados tanto os 2 parâmetros do modelo (tempo de relaxação e módulo elástico) relativos a cada modo como também o número de modos que melhor representa os dados experimentais. A segunda se distribui, em escala logarítmica, um número fixo de tempos de relaxação por década de frequência, estimando-se os módulos correspondentes a cada um dos tempos de relaxação impostos. Em função da diferença no número de modos estas metodologias são usualmente referidas como espectro de relaxação discreto e espectro de relaxação contínuo, respectivamente.

A determinação do espectro de relaxação discreto foi feita através da estimação dos módulos de relaxação g_j , os tempos discretos de relaxação λ_j e do número de modos de Maxwell (M). Para isto utilizou-se a técnica de mínimos quadrados com a função objetivo definida como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[G'_{\text{exp}} - \sum_{j=1}^M \frac{\omega_i^2 \lambda_j^2}{1 + \omega_i^2 \lambda_j^2} g_j \right]^2 + \sum_{i=1}^N \left[G''_{\text{exp}} - \sum_{j=1}^M \frac{\omega_i \lambda_j}{1 + \omega_i^2 \lambda_j^2} g_j \right]^2 \quad (9)$$

e a técnica de máxima verossimilhança, na qual cada termo das somatórias na Eq. 9 foi ponderada pelo inverso do desvio padrão no ponto de interesse.

As somatórias que aparecem na Eq. 9 representam as formas discretizadas das expressões de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dadas pelas Eqs (6) e (7). Para resolver esse problema de estimação

foi usado o método de Método de Newton com a modificação da matriz Hessiana (*Levenberg-Marquadt*), que é adequado para resolver o problema de mínimos quadrados [19]. Para avaliar a qualidade da estimação calculou-se também a matriz de covariância dos parâmetros para os dois casos.

Para determinar o espectro de relaxação contínuo foi utilizada a técnica de regularização de *Tikhonov* conforme proposto por Honerkamp e Weese[20], sendo a função objetivo é definida como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{(\sigma_0'')^2} \left(1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{exp}}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma_0'')^2} \left(1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{exp}}} \right)^2 \right] + \mu \sum_{j=1}^M g_j \quad (10)$$

onde μ é o parâmetro de regularização que é obtido pelo método de Mallows[20].

Implementou-se também as modificações do método de regularização propostas por Weese[9], nas quais as funções objetivo ficam expressa como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{(\sigma_0'')^2} \left(1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{exp}}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma_0'')^2} \left(1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{exp}}} \right)^2 \right] + h_s \mu \sum_{j=1}^M g_j \quad (11)$$

e:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{(\sigma_0'')^2} \left(1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{exp}}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma_0'')^2} \left(1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{exp}}} \right)^2 \right] + L_{ij} h_s \mu \sum_{j=1}^M g_j \quad (12)$$

$$\text{onde } h_s = \frac{\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}}}{M-1} \quad (13)$$

e L_{ij} é um operador diferencial discreto dado por:

$$L_{ij} = \frac{1}{h_s^2} (\delta_{ij} + \delta_{(i+2)j} - 2\delta_{(i+1)j}) \quad (14)$$

onde $j=1 \dots M$, $ns=M-2$ e $i=1 \dots ns$

2.2 Determinação dos parâmetros da DMM

2.2.1 Método 1: Aproximações paramétricas de Schwarzl

O *Método 1* baseia-se nas aproximações de Schwarzl[11], em que os modelos de relaxação tais como os das Eqs.13, 14 e 15 são convertidos nos módulos de armazenamento e perda ($G'(\omega)$ e $G''(\omega)$). As aproximações de Schwarzl partem da definição matemática do espectro de relaxação (Eq. 8) e permitem chegar às seguintes expressões para o cálculo de para $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em termos de $G(t)$:

$$\begin{aligned} G'_{\text{teor}}(\omega) &\sim G(t) + a_1 [G(4t) - G(8t)] + a_2 [G(2t) - G(4t)] + \\ &a_3 [G(t) - G(2t)] + a_4 [G(t/2) - G(t)] + a_5 [G(t/4) - G(t/2)] + \\ &a_6 [G(t/8) - G(t/4)] + a_7 [G(t/16) - G(t/8)] + \\ &a_8 [G(t/64) - G(t/32)] + \dots \quad (15) \end{aligned}$$



$$G_{teor}''(\omega) \sim -b_1 [G(2t) - G(4t)] + b_2 [G(t) - G(2t)] + b_3 [G(t/2) - G(t)] + b_4 [G(t/4) - G(t/2)] + b_5 [G(t/8) - G(t/4)] + b_6 [G(t/16) - G(t/8)] + b_7 [G(t/64) - G(t/32)] + b_8 [G(t/256) - G(t/128)] + \dots \quad (16)$$

onde os coeficientes $a_{i,s}$ e $b_{i,s}$ são as constantes que definem a aproximação paramétrica, o valor de t usado no cálculo é igual ao inverso da frequência no ponto considerado e a expressão de cálculo para $G(t)$ é dada por um dos modelos de relaxação utilizados: de Doi-Edwards, Doi e des Cloizeaux (Anexo 1).

Para aplicar os modelos de relaxação é requerido que sejam escolhidos os valores das massas molares máxima e mínima que aparecem nas equações do Anexo I. Para isto utilizou-se os critérios propostos por Léonardi et al [4]:

$$M_{min} = M_e \quad (17) \quad M_{max} = 10 \left(\frac{G_N^0}{1.7 A_{(T)} \omega_{min}} \right)^{1/expo} \quad (18)$$

A determinação dos parâmetros da distribuição de massa molar foram determinados pela minimização da diferença entre os valores experimentais de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ e os valores preditos pelas Eqs. 15 e 16, respectivamente

2.2.2 Método 2: Cálculo explícito do espectro de relaxação

Foram implementadas as duas versões deste método, ou seja, utilizando o espectro discreto e utilizando o espectro contínuo a partir da aplicação da regularização de Tikhonov. No entanto, como até o momento testou-se somente o método com o espectro contínuo, somente esta alternativa será descrita neste trabalho. O método é baseado na metodologia proposta por Léonardi et al [2,4,5] e representado esquematicamente através do fluxograma da Figura 3.

2.3 Estimação de parâmetros

Para resolver os problemas de estimação de parâmetros gerados quando da aplicação da metodologias descritas nas Seções 2.1 e 2.2.1-2 foram usadas as funções *lsqnonlin*, *fminunc* e *fminsearch* da versão 5.3 do software Matlab.

2.4. Materiais: Caracterização Reológica

Para a aplicação da metodologia que está sendo desenvolvida conta-se com o apoio da Braskem que forneceu amostras de 5 diferentes grades comerciais e uma blenda de polietileno de alta densidade com curvas de GPC conhecidas; e também uma amostra de polietileno de ultra-alta massa molar. Os módulos de cisalhamento estão sendo medidos a diferentes temperaturas e os experimentos realizados no *Latep* e no laboratório de pesquisa da Braskem. Será utilizado o princípio da sobreposição tempo-temperatura para avaliar comportamento linear em uma faixa de frequência mais o ampla.

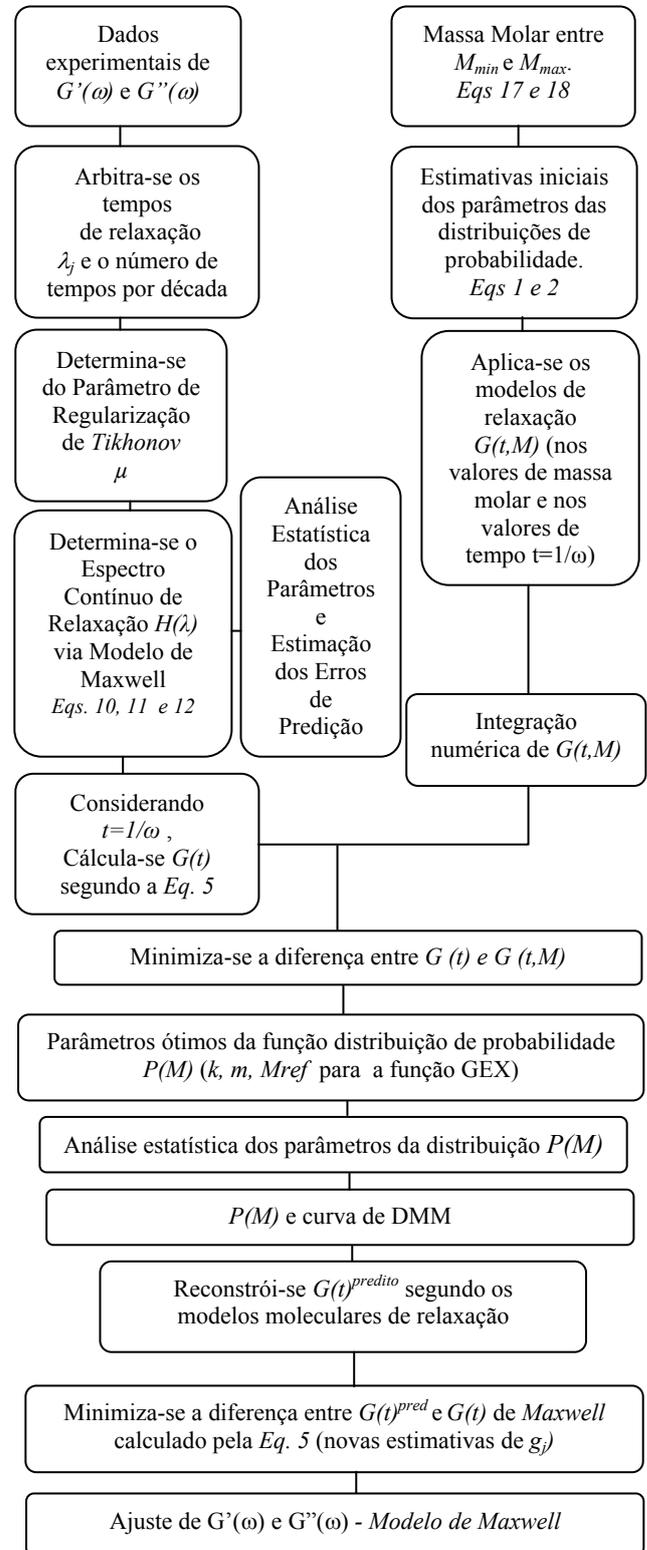


Figura 3: Método 2 para a estimação de parâmetros de DMM



3. Resultados

As implementações propostas para o espectro de relaxação foram avaliadas para uma amostra de polietileno (PE1) de alta densidade estudada por Mustapha e Phillips [19] e uma amostra de poliestireno (PS1) estudada por Léonardi [5]. Os métodos desenvolvidos para a determinação dos parâmetros ótimos das funções de DMM foram testados com os dados somente da amostra PS1, já que se dispunha da sua curva de DMM obtida pela técnica de GPC.

3.1 Espectro de Relaxação

Foram avaliados os espectros de relaxação discreto e contínuo das amostras PE1 e PS1. Nas Tabelas 1-2 são apresentados os espectros discretos de relaxação (ou seja, os valores de módulo de relaxação e tempos de relaxação estimados para cada modo) para o PE1 (Tabela 1) e o PS1 (Tabela 2), bem como os respectivos desvios padrões. Em ambos os casos considerou-se um erro de experimental de 4%. Para o PE1 a estimação foi feita pela técnica dos mínimos quadrados, já que sabia-se para esta amostra a variância experimental era uniforme (Mustapha e Phillips [19]). Já para o PS1 foi utilizada a técnica da Máxima Verossimilhança.

Tabela 1: Valores de módulo e tempo de relaxação estimados para o PE1 pela técnica dos *Mínimos Quadrados* e seus respectivos erros

Modos de Maxwell	λ_j	σ_{λ_j}	g_j	σ_{g_j}
1	0,0035	0,0003	181222,0871	7315,5255
2	0,0243	0,0012	77283,7503	5252,3763
3	0,1372	0,0046	37150,7579	2036,2156
4	0,7482	0,0797	16662,9971	2291,6840
5	4,0958	1,4884	6661,1077	1782,1668
6	38,3781	0,6290	4126,2235	347,3020

Tabela 2: Valores de módulo e tempo de relaxação estimados para o PS1 pela técnica da *Máxima Verossimilhança* seus respectivos erros

Modos de Maxwell	λ_j	σ_{λ_j}	g_j	σ_{g_j}
1	9,7848E-11	6,2069E-12	7,6197E+12	6,2144E+11
2	0,0630	0,0091	54340,0054	5177,6153
3	0,4615	0,0215	25848,1408	1484,5747
4	2,5979	0,1183	6638,7043	480,2208
5	12,3898	0,5586	1384,0799	119,5264
6	69,0031	6,6561	118,1193	24,9054

Na estimação para o PE1, foram necessárias 30 iterações e 505 avaliações da função objetivo, sendo que o valor do resíduo atingiu 0,023. Além disso, foram necessários 6 modos de Maxwell, ou seja $M=6$, para representar o polímero. É importante ressaltar que como a ordem de grandeza das variáveis é significativamente diferente, foi necessário realizar algumas mudanças de variáveis para deixar o sistema melhor escalonado. Para a otimização referente aos dados da Tabela 2 foram necessárias 67 iterações e 1098 avaliações da função objetivo, sendo que o valor do resíduo atingiu 142,74. Também neste caso foram necessários 6 modos de Maxwell para representar o polímero.

Para as duas amostras, PE1 e PS1 também foi obtido o espectro contínuo de relaxação segundo a estimação por regularização de *Tikhonov* (Eq 10), bem como com as modificações sugeridas por Weese[9].

Os resultados obtidos para o PE1 são apresentados na Figura 4. O parâmetro de regularização para o PE1, estimado conforme o método de Mallows[20] foi $\mu = 5,82012 \cdot 10^{-9}$, sendo necessárias 3 iterações e 23 avaliações da função objetivo para chegar no mínimo de 47,0552. Na Tabela 3 tem-se o resultado das otimizações para esse espectro.

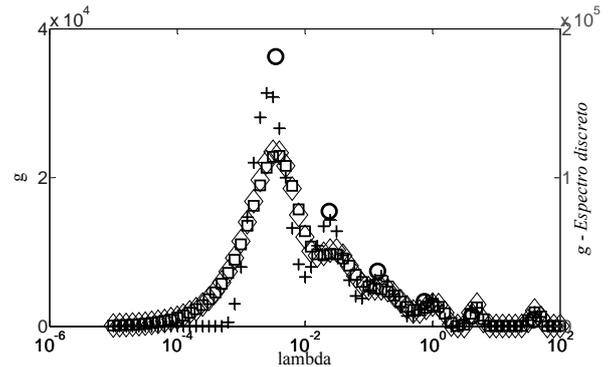


Figura 4: Espectro de relaxação da amostra PE1: discreto (○) e contínuo obtido pelo método de Honerkamp e Weese [8] (◇), pelo método de Weese com normalização (□) [9] e com operador diferencial Weese diff2 (+)[9]

Tabela 3: Resultado das otimizações do espectro contínuo obtido para o PE 1

	Honerkamp e Weese	Weese	Weese diff2
Iterações	161	161	149
Avaliações da FO	12158	12177	11244
Mínimo	43,7731	55,8279	13,8626

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas dos módulos $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $G(t)$ reconstruídas pelo modelo de Maxwell a partir dos espectros obtidos. Ao considerar-se as modificações sugeridas por Weese[9] obtém-se espectros com formatos diferentes. No entanto, no caso do PE1 estas diferenças não afetam significativamente as predições dos módulos.

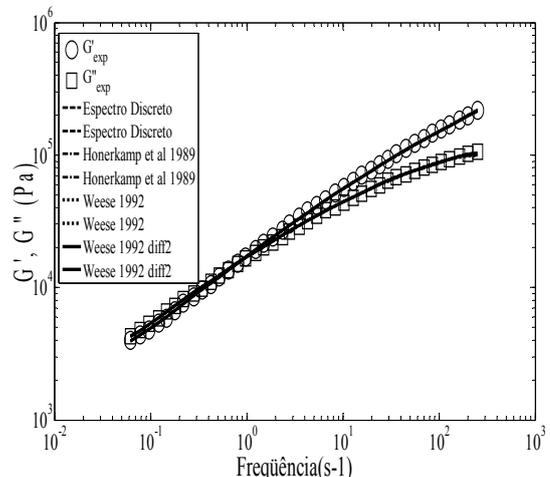


Figura 5: Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ da amostra PE1: valores experimentais e preditos pelos espectros de relaxação

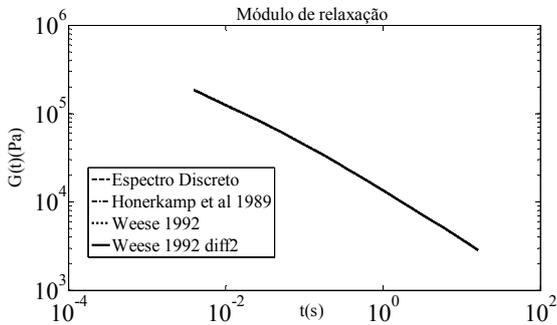


Fig. 6 Módulo $G(t)$ da amostra PE1 predito pelos espectros de relaxação

Os resultados obtidos para o PS1 são apresentados na Figura 7. O parâmetro de regularização para o PS1, foi $\mu = 1,6382 \cdot 10^{-8}$, sendo necessárias 2 iterações e 56 avaliações da função objetivo para obter o mínimo de 72,7565. O resultado das otimizações para o PS1 é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Resultado das otimizações do espectro contínuo obtido para o PS 1

	Honerkamp e Weese	Weese	Weese diff2
Iterações	226	79	349
Avaliações da FO	17032	5966	26302
Mínimo	180,8291	208,2381	141,8775

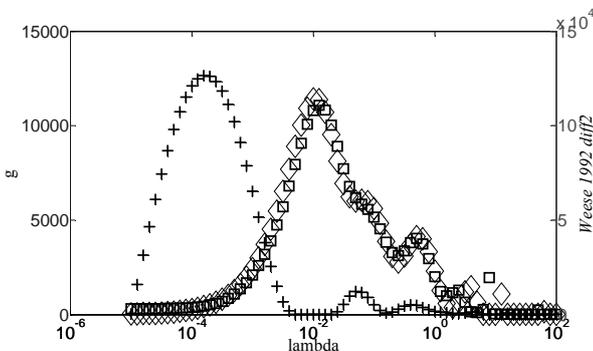


Figura 7: Espectro de relaxação da amostra PS1: Honerkamp e Weese [8] (\diamond), Weese com normalização (\square) e com operador diferencial Weese diff2 (+)

Observa-se na Figura 7 que no caso do PS1 as diferenças de formato no espectro de relaxação contínuo decorrentes das modificações sugeridas por Weese[9] forma bem mais acentuadas que para o PE1. As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas dos módulos $G'(\omega), G''(\omega)$ e $G(t)$ reconstruídas pelo modelo de Maxwell a partir dos espectros obtidos para o PS1. Nota-se que as diferenças nos espectros da Figura 7 já são suficientes para ocasionar diferenças nas curvas de $G(t)$ preditas, especialmente a tempos elevados. Essas diferenças deverão ser analisadas em maior detalhe nas etapas posteriores deste trabalho, no sentido de avaliar as influências na obtenção da DMM e estabelecer os critérios estatísticos mais adequados para definir qual das opções de cálculo do espectro é a mais correta.

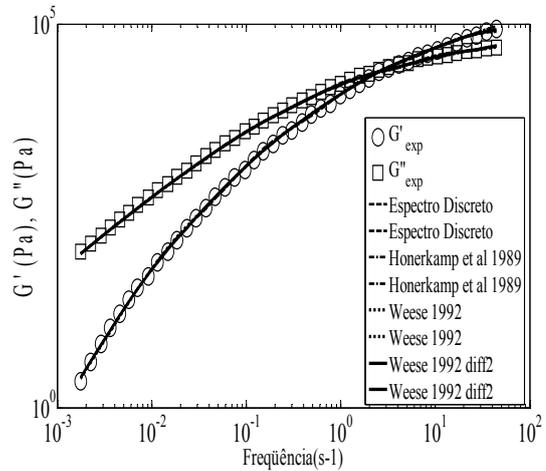


Figura 8 Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ da amostra PS1: valores experimentais e preditos pelos espectros de relaxação

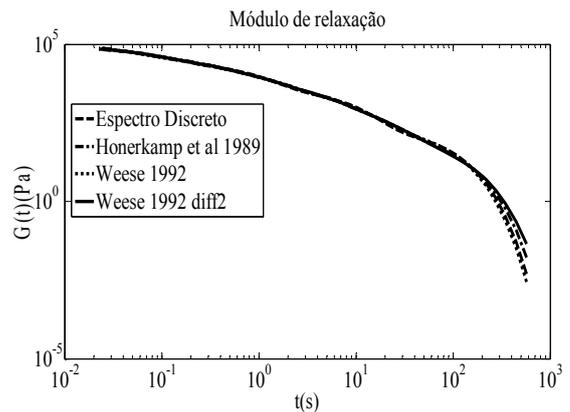


Figura 9: Módulo $G(t)$ da amostra PS1 predito pelos espectros de relaxação

3.2 Estimativas dos parâmetros das DMM

Para avaliar os métodos implementados para a determinação da DMM, são apresentados os resultados de otimização para o PS1 ($\bar{M}_w = 245000$ g/mol, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$; $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1.8$, Léonardi[5]). Os resultados apresentados a seguir foram obtidos usando o modelo proposto por des Cloizeaux (sem a modificação referente ao mecanismo Rouse sugerida por van Ruymbeke *et al*[6]), sendo usados os seguintes valores para os parâmetros do modelo: $M_e = 18500$ (g/mol), $G_N^0 = 2 \cdot 10^5$ Pa, $K = 1,05 \cdot 10^{-15}$ s(mol/g)³, $M^* = 160000$ g/mol. Aqui nesse ponto é importante chamar atenção para o fato de que na literatura, todos os artigos encontrados, inclusive artigos não citados neste trabalho, usam como critério de avaliação a curva do GPC, considerando que realmente esta técnica é a que apresenta os resultados que melhor caracterizam os polímeros. No entanto, as referências estudadas não fazem uma análise dos parâmetros estimados no sentido de avaliar se estatisticamente foram estimados bons parâmetros.



Nos cálculos feitos pelo Método 1 (Aproximações paramétricas de Schwarzl), inicialmente foram testadas estimativas iniciais para a função GEX e o algoritmo de *Levenberg-Marquadt* para resolver o problema de minimização, porém não obteve-se bons resultados e o problema apresentou problemas de convergência. Assim, foi testado o algoritmo de busca de *Nelder-Mead*. Usando esse algoritmo observaram-se melhores resultados e não foram mais observados problemas de convergência. Outro teste realizado foi impor uma distribuição dupla da função GEX (*Double GEX*), que, segundo *van Ruymbek* [21], leva a melhores resultados. Com a DMM dupla, não se tem mais 3 parâmetros a serem estimados e sim 7: $k_1, m_1, Mref_1, k_2, m_2, Mref_2$ e p , sendo que p é proporção dos picos de distribuição.

Nos cálculos feitos pelo Método 2 (Cálculo explícito do espectro de relaxação), não ocorreram problemas de convergência usando o algoritmo de *Levenberg-Marquadt*, porém os resultados obtidos com o algoritmo de *Nelder-Mead* foram mais satisfatórios no sentido de que os valores calculados para as médias ficaram mais próximos dos obtidos por GPC. Na Tabela 5 tem-se os parâmetros estimados para os Métodos 1 e 2 aplicando-se a função GEX dupla. Os resultados referentes a estes parâmetros podem ser melhores visualizados na Figura 10 e na Tabela 6, onde pode-se comparar a curva de GPC com as curvas de DMM obtidas a partir dos parâmetros estimados.

Tabela 5: Parâmetros estimados da distribuição dupla GEX para os Métodos 1 e 2

Parâmetros Estimados	Método 1 (1,1,10 ³ , 1,1,10 ³ ,0,5)	Método 1 (1,1,10 ⁵ , 1,1,10 ⁵ ,0,5)	Método 2
k_1	0,9733	0,6176	6,475.10 ⁻⁷
m_1	0,6961	0,9443	0,2681
$Mref_1$	50723,4765	136655,2094	0,2838
k_2	1,1682	0,9934	0,5193
m_2	1,4119	2,0236	0,9183
$Mref_2$	108632,2031	148383,4128	92314,5144
p	0,29613	0,3529	4,0596.10 ⁻¹⁵

Para o Método 1 são apresentadas duas estimativas iniciais para os parâmetros $k_1, m_1, Mref_1, k_2, m_2, Mref_2$ e p . Ao usar-se a estimativa inicial (1,1,10³,1,1,10³,0,5) foram necessárias 912 iterações e 1402 avaliações da função objetivo, sendo o mínimo da função objetivo 2,4999. Ao usar-se a estimativa inicial (1,1,10⁵,1,1,10⁵,0,5) foram necessárias 734 iterações e 1154 avaliações da função objetivo, sendo o mínimo da função objetivo 2,3973. Com relação ao Método 2, este é extremamente sensível às estimativas iniciais. Foram testadas as mesmas estimativas, sendo atingido um ótimo; porém os resultados não foram satisfatórios (novamente foram comparados com as médias do GPC). Assim, usou-se um método de otimização global para chegar-se a uma estimativa inicial e posteriormente sim aplicar definitivamente o Método 2. No entanto o comportamento das funções implementadas ainda precisa ser melhor entendido.

Tabela 6: Médias da distribuição dupla GEX para os Métodos 1 e 2

Médias	Método 1 (1,1,10 ³ , 1,1,10 ³ ,0,5)	Método 1 (1,1,10 ⁵ , 1,1,10 ⁵ ,0,5)	Método 2
\bar{M}_n	104841,1019	106101,5678	95853,0664
\bar{M}_w	171422,1976	171026,489	163636,6739
\bar{M}_z	294037,7030	288184,0425	282566,7251
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,6351	1,6119	1,7072

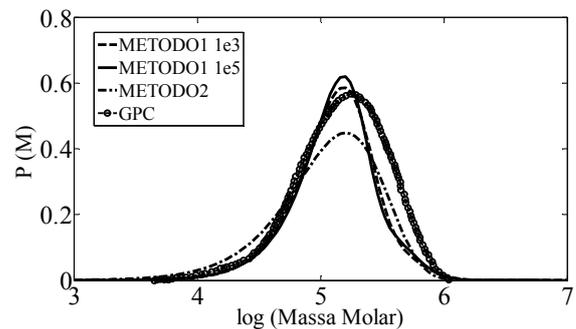


Figura 10: DMM estimada pelos Métodos 1 e 2 para distribuição dupla da função GEX

Na Figura 11 tem-se o ajuste dos módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ a partir dos resultados obtidos da estimação dos parâmetros das distribuições de massa molar. Para o Método 1, os módulos foram reconstruídos de acordo com as aproximações de Schwarzl (os números 10³ e 10⁵ referem-se as estimativas iniciais já referenciadas na Tab. 5) e para o Método 2 de acordo com o esquema representado na Figura 3. Como a estimação dos erros de predição do espectro de *Tikhonov* ainda não está concluída, aproximaram-se esses erros pelos erros experimentais das medidas. Na Figura 12 tem-se o módulo $G(t)$ calculado pela regularização de *Tikhonov/Modelo de Maxwell* e o ajustado pelo modelo de relaxação. Por enquanto, na etapa de determinação da DMM tem-se usado a regularização proposta por *Honerkamp* e *Weese*[8], sem as modificações sugeridas por *Weese*[9].

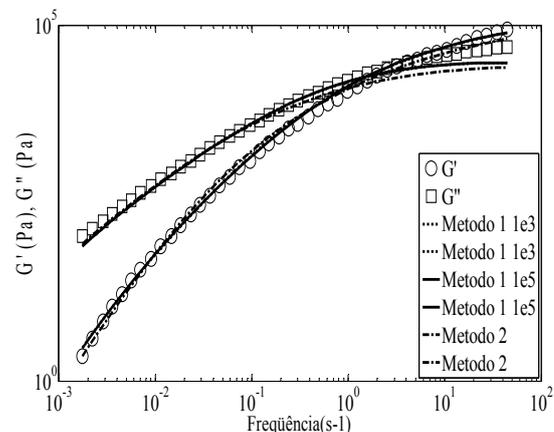


Figura 11 Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ da amostra PS1: valores experimentais e preditos pelo modelo de des Cloizeaux

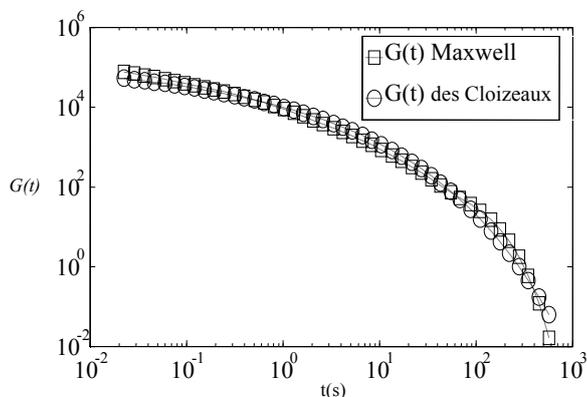


Figura 12: $G(t)$ calculado pelo modelo de Maxwell e ajustado com os parâmetros obtidos da estimação do Método para o modelo de des Cloizeaux

Estes resultados indicam que a implementação dos métodos utilizados foi feita de maneira adequada, visto que foi possível obter curvas de DMM a partir de dados de reometria. No entanto, as diferenças observadas entre as DMM's obtidas e as curvas de GPC foram maiores que aquelas apresentadas na literatura. Neste sentido deve-se salientar que nesta etapa do trabalho a atenção esteve centrada na compreensão e implementação das diferentes técnicas, não tendo ainda sido possível analisar detalhadamente a influência dos vários parâmetros característicos de cada método. Assim, a próxima etapa do trabalho estará centrada neste aspecto. Paralelamente, iniciaram-se testes com modificações nas metodologias, como outras maneiras de integração numérica dos modelos $G(t)$. Assim, pretende-se desenvolver uma técnica que não dependa tanto da escolha dos valores de massa molar mínima e máxima.

4. Conclusão

Nesta etapa do trabalho foram estudados e implementados os métodos de maior potencial para a predição de DMM a partir de dados reológicos encontrados na literatura. Esta implementação permitirá que seja feito um estudo comparativo detalhado entre tais métodos e se possa avaliar de maneira mais detalhada a influência dos seus principais parâmetros. Espera-se que tal estudo venha a gerar uma contribuição importante para esta área, visto que não se encontrou na literatura um estudo deste tipo, que comparassem tanto modelos como metodologias.

5. Bibliografia

- [1] Tuminello, W. H.; Mc Grory, W. J.; *Determining the Molecular Weight Distribution from the Stress Relaxation Properties of a Melt*. J.Rheol 34 (6), August 1990.
- [2] Léonardi, F.; J.C.; Allal, A.; Marin, G.; *Molecular Weight Distribution from Viscoelastic data: The importance of Tube Renewal and Rouse modes*. J. Rheol. 46 (1), 209-224. January/February (2002).
- [3] Léonardi, F.; Majesté, J.C.; Allal, A.; Marin, G.; *Rheological Models based on the Double Reptation Mixing Rule: The effects*

- of a Polydisperse Environment*. J. Rheol. 44(4), J/August 2000.
- [4] Léonardi, F.; Allal, A.; Marin, G.; *Determination of the Molecular Weight Distribution of Linear Polymers by Inversion of a Blending Law on Complex Viscosities*. Rheol. Acta 37: 199-213 (1998).
- [5] Léonardi, F. *Détermination de la distribution des masses molaires d' homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique*. These pour obtenir le grade de Docteur, Université de Pau et des Pays de L'Adour, France, 1999.
- [6] van Ruymbeke, E.; Keunings.; *Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers*. Macromolecules 2002, 35, 2689-2699.
- [7] van Ruymbeke, E.; Keunings, R.; Bailly, C.; *Determination of the Molecular Weight Distribution of Entangled Linear Polymers from Linear Viscoelasticity Data*. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 105 (2002) 153-175.
- [8] Honerkamp, J.; Weese, J. *Determination of the Relaxation Spectrum by a Regularization Method*. Macromolecules 22 4372-7 (1989).
- [9] Weese, J. *A reliable and Fast Method for the Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind based on Tikhonov regularization*. Computer Physics Communications 69 (1992) 99-111.
- [10] Wasserman, Scott H.; *Calculating the Molecular Weight Distribution from Linear Viscoelastic Response of Polymer Melts*. J. Rheol. 39 (3), May/June 1995.
- [11] Schwarzl, F. R.; *Numerical Calculation of Storage and Loss Modulus from Stress Relaxation Data for Linear Viscoelastic Materials*. Rheol. Acta 1971, 10, 166.
- [12] Gloor, W. E. *Extending the Continuum of Molecular Weight Distributions Based on the Generalized Exponential (GEX) Distributions*. Journal of Applied Polymer Science (28) 795-805 (1983).
- [13] C.Macosko. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, 1994.
- [14] Marin, G.; Montfort, J.P.; *Molecular Rheology and Linear Viscoelasticity*. *Rheology for Polymer Melt Processing*. 95-139 (1996).
- [15] Carreau, P. *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*. Hanser Publishers, 1997.
- [16] Marin, G.; Benallal, G.; Montfort, J. P., Derail, C. *Linear Viscoelasticity Revisited: The Relaxation Function of Monodisperse Polymer Melts*. Macromolecules 1993, 26, 7229-7235.
- [17] Doi, M. *Explanation for the 3.4 power law of viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model*. J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed. 19,265-273 (1981).
- [18] des Cloizeaux. *Relaxation and Viscosity Anomaly of melts Made of Long Entangled Polymers. Time-Dependent Reptation*. Macromolecules 1990, 23,4678-4687.
- [19] Mustapha, S.; Phillips, T., N. *A dynamic Nonlinear Regression Method for the determination of the discrete relaxation spectrum*. J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 1219-1229.
- [20] Mallows, C. L.. *Some Comments on Cp*. Technometrics (15)



661-575 (1973).

[21] Contato por e-mail dia 29/07/2008.

Anexo 1

- *Doi -Edwards*

$$F(t, M) = \frac{8}{\pi} \sum_{p \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp\left(\frac{-p t}{\lambda_{rept}}\right)$$

- *Doi*

$$F(t, M) = G_N^0 \int_0^1 \exp\left(\frac{-t}{\lambda_{flut}}\right) d\xi =$$

$$G_N^0 \left(\int_0^{\frac{2\nu}{\sqrt{N}}} \exp\left(\frac{-t}{\lambda_{flut}}\right) d\xi + \int_{\frac{2\nu}{\sqrt{N}}}^1 \exp\left(\frac{-t}{\lambda_{flut}}\right) d\xi \right)$$

$$\lambda_{flut} = N \xi^4 \frac{\lambda_{rept}}{16\nu^2} \quad 0 < \xi < \frac{2\nu}{\sqrt{N}}$$

$$\lambda_{flut} = \left(\xi - \frac{\nu}{\sqrt{N}} \right) \lambda_{rept} \quad \frac{2\nu}{\sqrt{N}} < \xi < 1$$

$$\lambda_{rept} = A(T) \bar{M}_w J_e^0 \frac{M^3}{M_0^2 M_e} = \lambda_0 \frac{M^3}{M_0^2 M_e} = KM^3$$

$$N = \frac{M}{M_e}$$

- *des Cloizeaux*

$$F(t, M) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\text{odd } i} \frac{1}{i^2} \exp(-i^2 U(t, M)) \quad (16)$$

$$U(t, M) = \frac{t}{\lambda_{rept}(M)} + \frac{M^*}{M} g\left(\frac{M t}{M^* \lambda_{rept}(M)}\right) \quad (17)$$

$$\lambda_{rept} = KM^3$$

$$g(y) = -y + y^{0.5} [y + (\pi y)^{0.5} + \pi]^{0.5}$$

M	Massa Molar
M_e	Massa molar de entrelaçamentos
M_0	Massa molar do monômero
\bar{M}_w	Massa molar média ponderal
λ_0	Tempo elementar de relaxação
λ_{rept}	Tempo de relaxação do movimento de reptação
G_N^0	Módulo de platô
J_e^0	Complância de equilíbrio
ν	Parâmetro ajustável da teoria de Doi
$A(T)$	Fator de mobilidade
λ_{rept}	Tempo de relaxação por reptação
M^*	Parâmetro relacionado com a M_e