



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação do uso de reologia rotacional na caracterização estrutural de copolímeros de eteno

Autor: Fernanda dos Santos Both

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Adriano Giraldi Fisch

Porto Alegre, dezembro de 14

Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos	xiii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xv
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Copolímeros de eteno com α -olefinas e seus parâmetros estruturais mais importantes	3
2.1.1 Teor de comonomero	3
2.1.2 Presença, tamanho e quantidade de ramificações	4
2.2 Caracterização de copolímeros de eteno com relação à presença e quantidade de LCBs	4
2.2.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)	4
2.2.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)	5
2.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	5
2.2.4 Métodos Reológicos	6
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Amostras	11
3.2 Caracterização Reológica	11
3.2.1 Varredura dinâmica de deformação (SS)	12
3.2.2 Varredura dinâmica de frequência (FS)	12
3.2.3 Varredura dinâmica de tempo (TS)	12
3.2.4 Superposição tempo-temperatura (TTS)	12
3.3 Análise estatística	13
4 Resultados e Discussão	14
4.1 Varreduras dinâmicas de deformação (SS)	14
4.2 Varredura dinâmica de tempo (TS)	15
4.3 Varreduras dinâmicas de frequência (FS)	16
4.4 Superposição tempo-temperatura (TTS)	20
5 Conclusões	25
6 Referências	26

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

À minha família, especialmente minha mãe, Maria Tereza, e minha irmã, Rosana, por me suportarem e acreditarem em mim.

Ao meu orientador, Professor Nilo, pela paciência e dedicação na orientação deste trabalho. Ao meu co-orientador, Adriano Fisch, pelas amostras, sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

Aos meus amigos, pelo apoio, especialmente à Francieli por possibilitar que eu tivesse o tempo necessário para realização do trabalho e por me ouvir nos momentos difíceis.

Resumo

Os copolímeros de eteno com α -olefinas são uma classe de polímeros que possuem um espaço importante neste mercado. Para caracterizar os parâmetros estruturais importantes para este tipo de copolímero, diversos métodos podem ser utilizados. Dentre os métodos mais investigados para a caracterização de ramificações de cadeias longas (LCB) estão os métodos reológicos, sendo que existem muitas metodologias propostas para determinar a presença de LCBs e comparar a quantidade deste tipo de ramificações por meio de dados reológicos. Neste trabalho, com o objetivo de avaliar o uso destes métodos para caracterização estrutural, duas amostras de copolímeros de eteno foram analisadas. Foram realizadas varreduras de frequência e, com os dados obtidos nas temperaturas de análise, foram realizadas superposições tempo-temperatura com ajustes nas faixas de baixa e de alta frequências. Para comparar os resultados obtidos para as duas amostras, foi utilizada a dependência do fator de deslocamento com a temperatura, pois com estas curvas é possível calcular a energia de ativação do fluxo para cada uma das amostras nas superposições a alta e a baixa frequências. Os resultados obtidos por este método indicaram que a Amostra 2 possui maior quantidade de LCBs que a Amostra 1. A coerência destes resultados com a informação disponível sobre o percentual de comonômero incorporado em cada uma das amostras analisadas indica que as técnicas reológicas testadas poderiam representar uma boa alternativa para controle de qualidade ou testes de desenvolvimento de produto para polímeros de eteno com α -olefinas.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Viscosidade a cisalhamento nulo η_0 em função da massa molar M_w para o homopolímero e os copolímeros com octeno e octadeceno.....	7
Figura 2.2: Gráfico de Van Gulp para copolímeros EE00, EE08 e EE50.....	8
Figura 2.3: Dependência do fator de deslocamento a_T com a temperatura.....	9
Figura 4.1: Varredura dinâmica de deformação da Amostra 1 na temperatura de 160 °C.	14
Figura 4.2: Varredura dinâmica de tempo para a Amostra 1.....	15
Figura 4.3: Varredura dinâmica de tempo para a Amostra 2.....	16
Figura 4.4: Varreduras dinâmicas de frequência em duplicata para Amostra 2 na temperatura de 140 °C.	16
Figura 4.5: Isotermas de G' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 1.....	18
Figura 4.6: Isotermas de G'' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 1.....	18
Figura 4.7: Isotermas de δ obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 1.....	19
Figura 4.8: Isotermas de G' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 2.....	19
Figura 4.9: Isotermas de G'' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 2.....	19
Figura 4.10: Isotermas de δ obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 2.....	20
Figura 4.11: Superposição tempo-temperatura a baixa frequência para Amostra 1.....	20
Figura 4.12: Superposição tempo-temperatura a alta frequência para Amostra 1.....	20
Figura 4.13: Superposição tempo-temperatura a baixa frequência para Amostra 2.....	21
Figura 4.14: Superposição tempo-temperatura a alta frequência para Amostra 2.....	21
Figura 4.15: Dependência do fator de deslocamento a_T , obtido a partir da TTS das curvas de δ , com a temperatura. As letras A e B indicam, respectivamente, TTS a alta e baixa frequência, enquanto os números, 1 e 2, indicam a amostra a qual pertencem os dados.	22
Figura 4.16: Dependência do fator de deslocamento a_T , obtido a partir da TTS das curvas de G' e G'' , com a temperatura. As letras A e B indicam, respectivamente, TTS a alta e baixa frequência, enquanto os números, 1 e 2, indicam a amostra a qual pertencem os dados.....	23

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Características das amostras analisadas	11
Tabela 4.1: Valores de erro médio entre os pontos das duplicatas.....	17
Tabela 4.2: Valores do fator de deslocamento para as superposições tempo-temperatura.	21
Tabela 4.3: Valores de t_0 obtidos pelo teste t para as amostras 1 e 2.....	22
Tabela 4.4: Valores de ΔH_1 e ΔH_2 para as Amostras 1 e 2.	23

Lista de Símbolos

a_T	Fator de deslocamento
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
M_c	Massa molar crítica
M_e	Massa molar de emaranhamento
\bar{M}_n	Massa molar média em número
\bar{M}_w	Massa molar média em massa
\bar{M}_w/\bar{M}_n	Índice de polidispersão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
δ	Ângulo de fase
η_0	Viscosidade a cisalhamento nulo
η_0^{lin}	Viscosidade a cisalhamento nulo para polietileno linear
λ_T	Tempo de relaxação terminal
λ_x	Tempo característico
ω	Frequência

Lista de Abreviaturas e Siglas

BI	Índice de ramificações de cadeias longas
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FS	Varredura dinâmica de frequência
GPC	Cromatografia de permeação em gel
LATEP	Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros
LCB	Ramificação de cadeia longa
RMN	Ressonância magnética nuclear
SCB	Ramificação de cadeia curta
SS	Varredura dinâmica de deformação
TS	Varredura dinâmica de tempo
TTS	Superposição tempo-temperatura

1 Introdução

A presença de copolímeros no mercado mundial é bastante marcante devido às propriedades que com eles se podem obter. Muito tem se aprofundado no estudo desta classe de polímeros para caracterizar a dependência de suas propriedades com a estrutura e, desta forma, manipulá-las no sentido desejado para as aplicações industriais.

Uma das classes de copolímeros mais utilizada comercialmente é a dos de eteno. Este monômero pode ser copolimerizado com diversos comonômeros, gerando materiais com uma gama muito grande de propriedades, dependendo do comonômero usado, do teor de comonômero, da arquitetura molecular do copolímero e da distribuição do comonômero ao longo da cadeia.

Entre os copolímeros de eteno destacam-se comercialmente o poli(etileno - acetato de vinila) (EVA) e os copolímeros de eteno com α -olefinas. O EVA é amplamente utilizado no setor calçadista, principalmente em saltos, solas e palmilhas, devido ao fato que a copolimerização do eteno com acetato de vinila gera um com boa flexibilidade (Ildefonso, 2007).

No caso dos copolímeros de eteno com α -olefinas, foco deste trabalho, as propriedades finais da resina dependem tanto do tipo de α -olefina utilizada como comonômero quanto do teor de comonômero utilizado e da arquitetura molecular final das cadeias do copolímero. Os principais parâmetros da arquitetura molecular são as ramificações de cadeias curtas (SCBs) e as ramificações de cadeias longas (LCBs).

A arquitetura molecular final das cadeias do copolímero de eteno com α -olefinas é influenciada por diversos fatores, que incluem tipo de α -olefina utilizada copolímero, reatividade relativa da α -olefina com relação ao eteno, quantidade de comonômero no meio reativo e condições de copolimerização. Assim sendo, a disponibilidade de métodos adequados de caracterização estrutural constitui um aspecto fundamental na produção de copolímeros de eteno com α -olefinas, sendo requisito básico para atividades relacionadas a desenvolvimento de produto, otimização de processo e controle de qualidade.

Para algumas aplicações, como na produção de filmes, a caracterização com relação à presença e quantidade de LCB é um dos fatores de maior interesse porque influencia no processamento. As LCBs melhoram a processabilidade dos copolímeros, pois aqueles que possuem ramificações longas apresentam uma redução na viscosidade em comparação ao polímero linear (Dartora, 2014).

Diversos métodos podem ser utilizados na caracterização de LCBs nos copolímeros de eteno, dentre eles os mais comuns são cromatografia de permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e métodos reológicos. A técnica de GPC é utilizada para determinar a massa molar, a distribuição de massa molar e o índice de polidispersão dos polímeros; para copolímeros que possuem LCBs o desvio nessas propriedades em relação ao polímero linear pode ser determinado. A técnica de RMN é utilizada para determinar a quantidade de comonômero incorporado e a presença, tipo e quantidade de ramificações. O DSC é utilizado para determinar a cristalinidade dos copolímeros, que é reduzida quando há ramificações longas em sua estrutura. Os métodos reológicos são utilizados para

identificar a presença e quantificar as LCBs analisando o comportamento dos módulos elástico G' e viscoso G'' com variações na deformação ou na frequência.

Em muitos casos, principalmente quando a quantidade de ramificações é pequena, dados existentes na literatura sugerem que os métodos reológicos têm uma sensibilidade um pouco maior com relação aos demais métodos, parecendo ter um grande potencial para aplicação em laboratórios de pesquisa e para testes de controle de qualidade no meio industrial.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo fazer uma avaliação preliminar deste potencial, pela aplicação da técnica a duas amostras de copolímeros de eteno com buteno produzidas industrialmente. Serão realizadas varreduras dinâmicas de deformação, de frequência e de tempo e será verificada a validade do princípio da superposição tempo-temperatura para estas amostras.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre os copolímeros de etenos com α -olefinas, apresentando sua importância e seus principais parâmetros estruturais, o teor de comonômero e a presença, o tamanho e a distribuição das ramificações. Também serão apresentados diversos métodos que podem ser utilizados na caracterização destes copolímeros, principalmente em relação às ramificações.

2.1 Copolímeros de eteno com α -olefinas e seus parâmetros estruturais mais importantes

As α -olefinas são uma classe de monômeros que apresentam uma ligação dupla entre os dois primeiros carbonos da cadeia. O número de carbonos nas α -olefinas utilizadas na copolimerização com eteno pode variar muito. Na maioria dos estudos encontrados na literatura, são utilizadas α -olefinas com mais de seis carbonos (Aitola *et al.*, 2008; Villar *et al.*, 2001) e existem estudos que utilizam como comonômeros olefinas de até 26 carbonos (Stadler, Takahashi e Yonetake, 2011; Piel *et al.*, 2006).

Comercialmente, o copolímero de eteno com 1-buteno é um dos mais importantes, tendo aplicações na indústria de embalagens e de filmes extensíveis (Glowinkowski *et al.*, 2002).

Entre os parâmetros mais importantes na caracterização estrutural deste tipo de copolímero podem-se citar teor de comonômero, presença, quantidade e tamanho de ramificações, porque tem influência direta sobre algumas das propriedades finais que determinam a aplicabilidade e o desempenho do copolímero, como grau de cristalinidade, tamanho de cristais e propriedades mecânicas e térmicas. Uma revisão sobre os parâmetros estruturais citados é apresentada a seguir.

2.1.1 Teor de comonômero

O teor de comonômero pode influenciar diversas propriedades do copolímero. Uma destas é a temperatura de fusão (T_m), que é fundamental para determinar a faixa de temperaturas na qual o polímero pode ser utilizado. A T_m de copolímeros de eteno com α -olefinas é influenciada, principalmente, pela composição do copolímero, sendo que ela diminui com o aumento de comonômero incorporado (Richardson, Flory e Jackson, 1963).

Além da T_m , outras propriedades dos copolímeros, como o grau de cristalinidade e o tamanho dos cristais são sensíveis à composição do copolímero. O grau de cristalinidade diminui com o aumento da quantidade de comonômero incorporada. Este comportamento também é observado para o tamanho dos cristais, porém para quantidades de comonômero superiores a 6 % molar não são observadas alterações significativas (Alamo, Domszy e Mandelkern, 1984).

O catalisador utilizado na copolimerização tem uma importante influência na quantidade de comonômero incorporada e, conseqüentemente, na estrutura e propriedades do copolímero. Um estudo comparando diferentes catalisadores metalocênicos usados na copolimerização de eteno com 1-buteno e 1-octeno é apresentado por Suhm, Schneider e Mülhaupt (1998). Para o copolímero de 1-buteno, a

incorporação reduz a cristalinidade, a temperatura de transição vítrea e o módulo de armazenamento.

2.1.2 Presença, tamanho e quantidade de ramificações

As ramificações são os principais parâmetros da arquitetura molecular de polímeros, elas podem ser classificadas quanto ao seu comprimento como ramificações de cadeias curtas (SCBs) ou como ramificações de cadeias longas (LCBs). As SCBs são definidas como ramificações de até 40 carbonos e as LCBs são as ramificações que possuem massa molar superior ao dobro da massa molar de entrelaçamento, o que corresponde a, aproximadamente, 180 carbonos para o polietileno (Villar *et al.*, 2001).

A presença de ramificações nos copolímeros de eteno com α -olefinas interfere na estrutura cristalina destes polímeros, alterando suas propriedades térmicas e mecânicas. Por isso sua caracterização é de grande importância. Conhecer os fatores que afetam a formação destas ramificações contribui com esta caracterização, pois assim pode-se obter um maior controle do tipo e quantidade de ramificações que serão geradas durante a copolimerização.

Dentre estes fatores, estão a quantidade de comonômero no meio reativo e condições de copolimerização. Uma maior quantidade de comonômero no meio reativo diminui a formação de ramificações de cadeias longas, o mesmo efeito é apresentado pela quantidade de comonômero incorporada (Walter *et al.*, 2000). As condições de polimerização, especialmente o catalisador utilizado, afetam a formação de ramificações de cadeias longas. Copolimerizações realizadas com o uso de catalisadores metallocenos apresentam uma maior quantidade de ramificações quando comparadas às realizadas com catalisadores do tipo Ziegler-Natta (Silva, 2014).

2.2 Caracterização de copolímeros de eteno com relação à presença e quantidade de LCBs

As propriedades dos copolímeros de eteno com α -olefinas, que determinam suas aplicações, dependem de sua estrutura. Fatores como as condições de polimerização e o catalisador utilizado influenciam na presença e na quantidade das ramificações de cadeia longa. Para determinar estas propriedades é necessária a caracterização do polímero, que pode ser realizada por diversos métodos, incluindo métodos reológicos desenvolvidos mais recentemente. A seguir são descritas algumas das características das principais técnicas utilizadas para caracterização de ramificações em copolímeros e aspectos relativos ao tipo de informação fornecida pela técnica, juntamente com alguns resultados apresentados na literatura para o seu uso na caracterização de copolímeros de eteno com α -olefinas.

2.2.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica cromatográfica que separa as moléculas dissolvidas por seu tamanho através da passagem por uma coluna de gel com distribuição conhecida de tamanho de poros, permitindo obter a distribuição

completa de massa molar (DMM) do polímero. A partir da DMM, podem então ser calculados parâmetros representativos de interesse como as massas molares médias em massa (\bar{M}_w) e em número (\bar{M}_n) e o índice de polidispersão (\bar{M}_w/\bar{M}_n).

Esta técnica também pode contribuir com a determinação da presença de ramificações de cadeias longas (LCBs) no polietileno e seus copolímeros. A presença de LCBs causa um desvio do comportamento esperado para o polietileno linear com massa molar semelhante, pois são responsáveis por uma diminuição no raio de giro. Desta forma é possível a caracterização das ramificações, porém, não é possível detectar pequenas quantidades de LCBs devido à baixa resolução do aparelho. (Stadler, F. J. *et al.*, 2006)

2.2.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A técnica de RMN é muito utilizada para quantificar o conteúdo de comonômero incorporado no copolímero e para determinar o tipo, a distribuição e a quantidade de ramificações na cadeia principal (Stadler, Florian J. *et al.*, 2006). Esta técnica baseia-se na medida das interações entre um campo eletromagnético oscilante com os núcleos dos átomos. É realizada uma varredura de frequência de radiação eletromagnética, gerando um espectro de RMN com picos onde ocorre absorção de energia pelos núcleos atômicos.

A análise do espectro de RMN fornece a porcentagem molar de comonômero incorporado e o número de ramificações por 1000 átomos de carbonos ($\text{CH}_3/1000\text{C}$). Para tanto, é necessário dividir o espectro de acordo com o deslocamento químico, definir os picos e obter as áreas de cada pico por integração. Esses valores são inseridos em equações para o cálculo da composição molar e do número de ramificações, sendo este método apresentado por Quental, Hanamoto e Felisberti (2005).

Contudo, esta técnica apresenta algumas limitações para a detecção de ramificações de cadeias longas, cujo sinal pode ser confundido com o de ramificações de cadeias curtas, dependendo da amostra analisada (Stadler, F. J. *et al.*, 2006). O tempo de análise para o polietileno de baixa densidade é longo e, associado às altas temperaturas em que a medida é realizada, isto pode ocasionar degradação do polímero. Além disso, não é possível quantificar concentrações inferiores a 5 % devido à baixa resolução dos sinais (Quental, Hanamoto e Felisberti, 2005).

2.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica que mede as temperaturas de transição dos materiais e o fluxo de calor necessário para que ocorram. O material analisado e uma amostra de referência inerte são submetidos a uma variação controlada de temperatura e a energia utilizada nas transições é medida. Informações como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização, estabilidade térmica, pureza, entre outras, podem ser obtidas por DSC (Tavares, 2009).

A caracterização de copolímeros de eteno com diferentes comonômeros utilizando DSC é apresentada por Piel *et al.* (2006). Nos termogramas analisados, os picos referentes à fusão dos copolímeros são deslocados para região de menor temperatura à medida que aumenta a incorporação de comonômero. Na maioria dos copolímeros considerados neste estudo, notou-se que a cristalinidade diminui com o aumento de comonômero incorporado.

Como a cristalinidade é uma das propriedades dos copolímeros que é influenciada pela presença e quantidade de LCBs, o uso de DSC também pode auxiliar em sua caracterização. Pode ser comparado o comportamento apresentado por polímeros lineares com os em estudo para verificar os desvios causados pela presença de ramificações.

2.2.4 Métodos Reológicos

Os métodos descritos anteriormente fornecem importantes informações sobre a estrutura dos copolímeros, porém, geralmente não são suficientes para obter uma caracterização completa e detalhada dos polímeros que apresentam LCBs. Neste caso, a caracterização reológica tem sido cada vez mais utilizada para determinar a quantidade, a distribuição ao longo da cadeia principal e o tamanho das ramificações. Neste sentido, diversas estratégias têm sido utilizadas para a caracterização de LCBs a partir de dados reológicos.

Shroff e Mavridis (1999) propuseram um índice de ramificações de cadeias longas (LCBI) para determinar a presença de LCBs em polietilenos de natureza essencialmente lineares, ou seja, com quantidade muito pequena desse tipo de ramificação. Este índice é calculado pela Equação 2.1:

$$LCBI = \frac{\eta_0^{0.179}}{4.8 [\eta]} - 1 \quad (2.1)$$

onde η_0 é a viscosidade a taxa de cisalhamento nulo a 190 °C e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca a 135 °C.

Stadler, F. J. *et al.* (2006) apresentaram uma outra análise baseada na medida da viscosidade a taxa de cisalhamento nulo (η_0) em ensaios em regime estacionário. Para polímeros lineares com massa molar crítica (M_c) maior que duas vezes a massa molar de entrelaçamento (M_e), é válida a seguinte equação:

$$\eta_0 = K_1 M_w^\alpha \quad (2.2)$$

Para o polietileno a 150 °C, os valores de K_1 e α são, respectivamente, 9×10^{-15} e 3,6, com η_0 em Pa·s e M_w em g/mol.

Assim, o critério apresentado por Stadler, Florian J. *et al.* (2006) para identificação da presença de LCBs foi o desvio do comportamento do polímero com relação à dependência predita pela Equação 2.2. Os autores apresentam resultados das medidas de η_0 para um homopolímero e copolímeros de eteno com octeno e octadeceno, em função de \bar{M}_w (Figura 2.1).

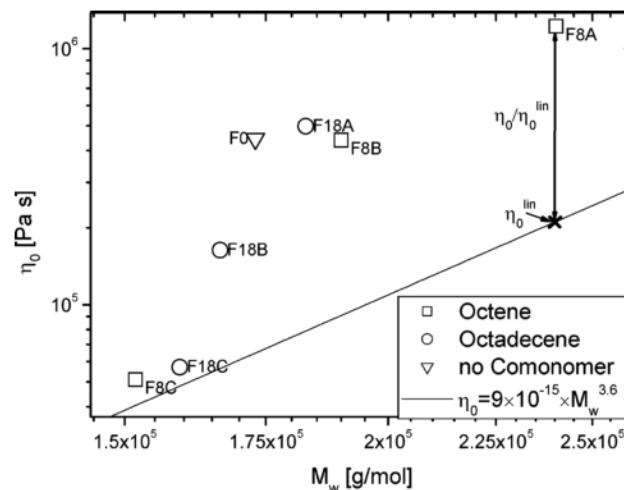


Figura 2.1: Viscosidade a cisalhamento nulo η_0 em função da massa molar \bar{M}_w para o homopolímero e os copolímeros com octeno e octadeceno.

Reproduzido de (Stadler, Florian J. *et al.*, 2006)

A linha representa o comportamento esperado, a partir da Equação 2.2, para o polietileno linear e é possível notar que muitas das amostras estão distantes dela. Para quantificar este desvio, foi definida a relação $\eta_0/\eta_0^{\text{lin}}$, sendo η_0^{lin} a viscosidade a cisalhamento nulo para o polietileno linear. O aumento na fração molar de comonômero incorporado ocasiona uma diminuição do $\eta_0/\eta_0^{\text{lin}}$, o que, segundo os autores do estudo, significa que a quantidade de LCBs diminui com o aumento da incorporação de comonômero.

Uma outra alternativa proposta na literatura para análise de LCBs a partir de dados de reologia se baseia na utilização de testes dinâmicos isotérmicos de varredura de frequência, realizadas na região de viscoelasticidade linear. Nesta região, a tensão é proporcional à deformação e os coeficientes elásticos independem da tensão (ou deformação aplicada). Os testes são realizados em reômetros com geometria de pratos paralelos, geralmente de 25 mm, com amostras de aproximadamente 1 mm de espessura. Pode ser utilizada atmosfera de nitrogênio para minimizar a degradação das amostras (Villar *et al.*, 2001). Geralmente, são medidas as seguintes propriedades viscoelásticas lineares dos polímeros: módulos elástico (G') e viscoso (G'') de cisalhamento e o ângulo de fase (δ). O ângulo de fase é definido como

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{G''}{G'} \right) \quad (2.3)$$

O ângulo de fase corresponde à defasagem entre a deformação aplicada e a tensão de resposta medida. Este parâmetro pode variar na faixa de 0° a 90° , sendo que 0° corresponde a uma resposta puramente elástica e 90° a uma resposta puramente viscosa.

Muitas vezes, a análise dos resultados dos testes dinâmicos é feita utilizando o princípio da superposição tempo-temperatura (TTS), que estabelece que uma propriedade reológica medida em um intervalo de tempo a uma dada temperatura pode ser correlacionada com uma medida a outra temperatura por meio de uma translação no eixo do tempo. Desta maneira, curvas obtidas em diferentes temperaturas podem ser superpostas, gerando uma curva mestra. Uma temperatura de referência é escolhida e um fator de deslocamento (a_T) quantifica a translação necessária para que as curvas das

demais temperaturas (Povolo e Fontelos, 1987) sejam superpostas com a curva obtida na temperatura de referência. Os polímeros lineares respeitam este princípio, enquanto que para polímeros com estrutura molecular mais complexa (como é o caso dos que possuem grande quantidade de LCBs) a superposição não gera bons resultados. Assim, os resultados da TTS podem também fornecer informação sobre LCBs.

Walter *et al.* (2000) realizaram medidas com amostras de copolímeros de eteno com 1-eicoseno (C₂₀) com percentual de incorporação de comonômero entre 0 e 50 % em massa, em uma faixa de frequências de 125 a 0,125 rad/s na varredura, realizados entre as temperaturas de 130 °C a 190 °C. Para identificar as LCBs, foram realizadas superposições tempo-temperatura para cada amostra e analisados gráficos de Van Gulp ($\delta \times |G^*|$). Os resultados encontrados pelos autores são apresentados na

Figura 2.2, onde as amostras são designadas como EExx e xx é um número que indica proporção de comonômero utilizado no meio reativo, na obtenção da amostra.

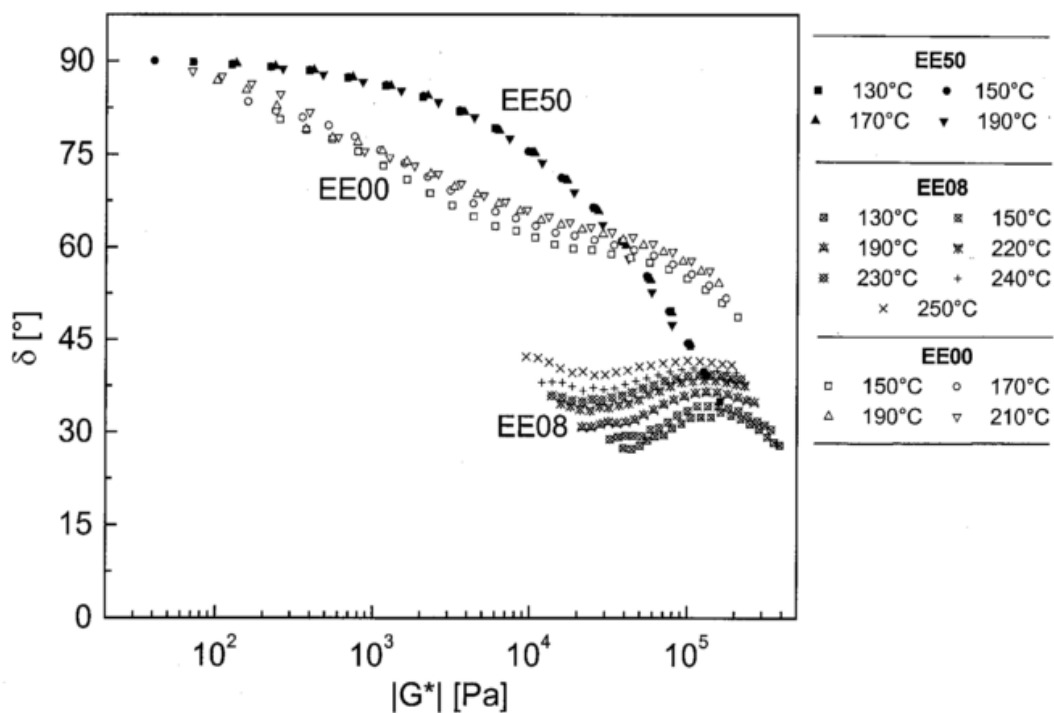


Figura 2.2: Gráfico de Van Gulp para copolímeros EE00, EE08 e EE50.

A análise do gráfico revela que as Amostras EE50 e EE00 apresentam comportamento reológico simples e a TTS é válida nestes casos, o mesmo não pode ser considerado para a Amostra EE08, pois esta não respeita o princípio da superposição tempo-temperatura, indicando que possui um comportamento reológico complexo. Para comparar as quantidades de ramificações entre as amostras que possuem comportamento reológico simples, ou seja, aquelas sem ramificações longas ou com poucas delas, as curvas mestras obtidas das superposições das isotermas de G' e G'' foram comparadas e foi definido o índice de ramificações de cadeias longas (BI), que é calculado pela Equação 2.4:

$$BI = \frac{\lambda_T}{\lambda_x} \quad (2.4)$$

onde λ_T é o tempo de relaxação terminal e λ_x é o tempo característico definido pelo cruzamento das curvas do G' e do G'' . Quanto maior a quantidade de ramificações presentes na cadeia, maior será o BI. Com este método, Walter *et al.* (2000) concluíram que a Amostra EE00 possui mais ramificações do que a Amostra EE50. Para as amostras com grande quantidade de LCBs, a análise da quantidade de LCBs foi realizada a partir das curvas de viscosidade dinâmica (η') em função da frequência (ω) a uma única temperatura. O desvio das curvas em relação à da Amostra EE50, que não apresenta LCBs, foi considerado para a comparação entre as demais amostras.

Villar *et al.* (2001) analisaram amostras de copolímeros de eteno com 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e 1-octadeceno com percentual de comonômero variando entre 1,6 e 16,1 %, dependendo da amostra. Os autores utilizaram nas varreduras de frequência na faixa de 1000 a 0,04 rad/s. A faixa de temperatura em que foram realizadas as varreduras de frequência foi definida em função da temperatura de fusão de cada uma das amostras e TTS foi realizada usando como base as curvas de ângulo de fase em função da frequência. A análise comparativa das amostras com relação à presença de LCBs foi feita qualitativamente, com base na análise do fator de deslocamento a_T .

Para isto, a dependência dos fatores de deslocamento a_T resultantes da superposição tempo-temperatura para as curvas do ângulo de fase δ em relação à temperatura foi representada em gráficos de $a_T \times T^{-1} - T_0^{-1}$. Na Figura 2.3, o resultado obtido é apresentado. Os símbolos preenchidos representam a superposições realizadas fazendo o ajuste das curvas a altas frequências e os vazios representam as superposições realizadas a baixas frequências. Quando as curvas obtidas por estes dois procedimentos não são as mesmas, isto indica que o princípio TTS não é respeitado para amostra em questão. No caso dos copolímeros de eteno analisados, isto foi tomado pelos autores como indicativo da presença de LCBs.

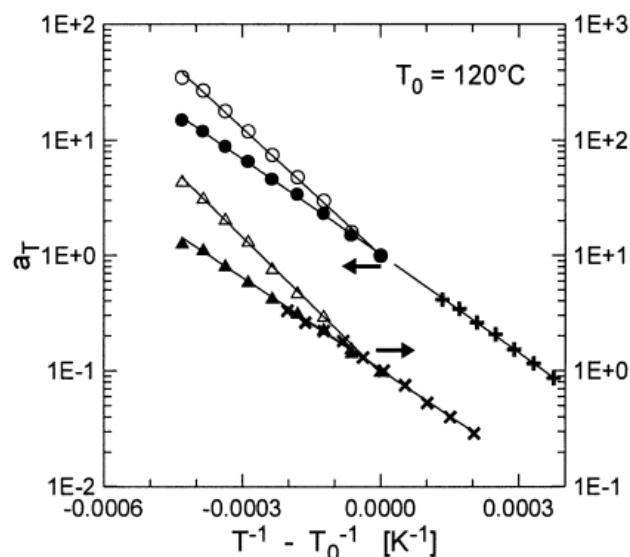


Figura 2.3: Dependência do fator de deslocamento a_T com a temperatura.

Reproduzido de Villar *et al.* (2001)

As linhas da Figura 2.3 correspondem ao ajuste das curvas de a_T a uma equação do tipo Arrhenius:

$$\ln a_T = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (2.5)$$

onde ΔH é a energia de ativação do fluxo, R é a constante universal dos gases e T_0 é a temperatura de referência da superposição.

Os autores calcularam os valores de ΔH para as curvas correspondentes às superposições a baixa e a alta frequência, ΔH_1 e ΔH_2 , respectivamente. O ΔH_1 descreve a dependência dos lentos processos de relaxação na região terminal com a temperatura, que domina a resposta do polímero em frequências baixas e pode ser associado à dinâmica das moléculas em larga escala. O ΔH_2 descreve processos de relaxação muito mais rápidos dos que os anteriores, que dominam a resposta do polímero em frequências mais altas e podem ser associados ao movimento molecular em menor escala.

Em polímeros que contém LCBs, os valores de ΔH são maiores do que para polímeros lineares ou que contenham apenas SCBs. Para comparar a quantidade de LCBs, Villar *et al.* (2001) utilizaram o valor de ΔH_1 , que apresentou variação com a quantidade de copolímero incorporado nas amostras por eles analisadas.

3 Materiais e Métodos

3.1 Amostras

Foi realizada a caracterização reológica de duas amostras de copolímeros de eteno com buteno. Estas amostras foram fornecidas para uso em testes reológicos com finalidade acadêmica por uma indústria de polímeros. Na Tabela 3.1, são apresentados alguns dados da caracterização das amostras previamente realizada.

Tabela 3.1:Características das amostras analisadas

Amostra	1	2
%buteno	1.2	1
$\bar{M}_n (\times 10^{-3})$	9.8	12.8
$\bar{M}_w (\times 10^{-3})$	314.5	319.4
\bar{M}_w/\bar{M}_n	32.0	24.9
$[\eta]$ (dL/g)	2,51	2,36
η_0 (Pa.s)	125800	119600

Estas duas amostras foram escolhidas para a realização do trabalho pelo fato de que são produzidas no mesmo reator e possuem valores semelhantes de \bar{M}_w . A única diferença na síntese das amostras foi o catalisador utilizado na copolimerização. Contudo, os dois catalisadores utilizados foram desenvolvidos para gerar o mesmo produto, de forma que era esperado que os dois polímeros apresentassem desempenho similar em processamento. No entanto, como isto não foi verificado e as diferenças de processabilidade encontradas entre os polímeros foram relativas a aspectos geralmente relacionados a diferenças em termos de LCBs, entendeu-se que estas amostras seriam úteis para analisar o potencial do uso de medidas reológicas para a diferenciação das amostras.

Cabe ainda salientar que apesar dos valores semelhantes de \bar{M}_w , as duas amostras apresentam diferenças em termos de índice de polidispersão \bar{M}_w/\bar{M}_n , aproximadamente 25 % maior para a Amostra 1, e de percentual de comonômero incorporado, em torno de 20 % superior para a Amostra 1.

3.2 Caracterização Reológica

Todos os testes para caracterização reológica das amostras de copolímero foram realizados em um reômetro ARES, da Rheometric Scientific, com o motor operando em modo dinâmico e sem atmosfera de nitrogênio. Foi utilizada a geometria de pratos paralelos com diâmetro de 25 mm. Para ambas as amostras, foram realizadas medidas em temperaturas na faixa de 140 °C a 190 °C, a cada 10 °C.

Foram medidas as propriedades viscoelásticas das amostras, isto é, o módulo elástico G' , o módulo viscoso G'' e o ângulo de fase.

3.2.1 *Varredura dinâmica de deformação (SS)*

Com o objetivo de definir um percentual de deformação a ser utilizado nos testes de varredura dinâmica de frequência, para cada amostra, foram realizados testes de varredura dinâmica de deformação. Esta deformação deve estar dentro da região de comportamento viscoelástico linear, que é caracterizada por valores constantes dos módulos elástico e viscoso.

Em cada temperatura foram realizadas duas varreduras de deformação, nos limites inferior e superior de frequência (0,1 rad/s e 500 rad/s, respectivamente) a serem utilizados nas varreduras de frequência. As varreduras de deformação foram realizadas na faixa de 4 % e 10 % de deformação, com medidas a cada 0,5 %.

3.2.2 *Varredura dinâmica de frequência (FS)*

Os testes de varredura dinâmica de frequência foram realizados mantendo constante a deformação, que foi definida pelos testes de varredura dinâmica de deformação. A faixa de frequência utilizada foi de 500 rad/s a 0,1 rad/s. Para cada temperatura, foram realizadas duas varreduras com amostras diferentes para verificar a repetibilidade. Foram obtidas curvas dos parâmetros reológicos G' , G'' e ângulo de fase em função da frequência.

3.2.3 *Varredura dinâmica de tempo (TS)*

Visando minimizar as possibilidades de erros nos demais testes, sabendo se é possível descartar um desvio nos resultados causado pela degradação das amostras durante os testes, varreduras dinâmicas de tempo foram realizadas. Nestes testes, foram mantidos constantes a frequência, em 10 rad/s, e o percentual de deformação. O tempo de teste foi de 900s, superior ao tempo necessário para as varreduras de frequência, que foi de aproximadamente 650s, e as medidas dos parâmetros viscoelásticos coletadas a cada 25s.

3.2.4 *Superposição tempo-temperatura (TTS)*

Com as curvas de ângulo de fase obtidas das varreduras de frequência nas seis temperaturas analisadas (140, 150, 160, 170, 180 e 190°C), foram realizadas duas superposições para cada amostra, uma a baixa frequência e outra a alta frequência. A definição de alta ou de baixa frequência está relacionada com tentativa de melhor sobrepor as curvas em uma das duas extremidades.

A superposição foi realizada com o auxílio do software Orchestrator, da Rheometrics Scientific, que permite apresentar as curvas das diferentes temperaturas num mesmo gráfico e deslocá-las manualmente sobre uma curva de referência. Em todos os casos, a curva de referência utilizada foi a da temperatura de 140°C. Além do gráfico da superposição, também foram obtidos os fatores de deslocamento a_T , que quantificam o deslocamento das curvas no eixo da frequência.

Para definir se há LCBs na amostra analisada, são realizadas duas superposições tempo-temperatura, uma aproximando as curvas na região de baixa frequência e outra na região de alta frequência. Se os valores obtidos para os fatores de deslocamento para as

duas curvas mestras em cada uma das temperaturas analisadas apresentarem diferença significativa, isto indica a presença de LCBs.

A comparação entre as amostras para determinar qual possui a maior quantidade de LCBs foi realizada de acordo com o método de análise da dependência do fator de deslocamento a_T com a temperatura, apresentado por Villar *et al.* (2001) e descrito no capítulo 2.

3.3 Análise estatística

Para verificar a significância na diferença entre as curvas mestras foi aplicado o teste estatístico t . Este teste compara as médias dos fatores de deslocamento para baixa e alta frequência com o desvio padrão das varreduras resultando no parâmetro t_0 , calculado pelas Equações 3.1 e 3.2:

$$t_0 = \frac{D}{\sigma_D} \quad (3.1)$$

$$\sigma_D = \frac{S_A^2}{N_A} + \frac{S_B^2}{N_B} \quad (3.2)$$

onde D é a diferença entre as médias a baixa e a alta frequência para cada temperatura, S_A e S_B são os desvios padrão de a_T das duplicatas a alta e a baixa frequência, respectivamente, e N_A e N_B os números de testes realizados para alta e baixa frequência.

4 Resultados e Discussão

Para cada uma das duas amostras utilizadas como base de estudo, foram realizados em torno de 25 testes reológicos em regime dinâmico, que envolveram varreduras de deformação, de tempo e de frequência. Os resultados destes testes e sua análise são apresentados a seguir.

4.1 Varreduras dinâmicas de deformação (SS)

Para as duas amostras e em cada uma das seis temperaturas analisadas, foram realizados pelo menos dois ensaios de varredura de deformação, com objetivo de determinar a região de comportamento viscoelástico linear e determinar, desta forma, um valor adequado de deformação a ser utilizado nos demais testes. Os testes são realizados nos limites inferior (0,1 rad/s) e superior (500 rad/s) de frequência a serem utilizados nos ensaios de varredura de frequência, de modo a garantir linearidade no intervalo completo de varredura.

Para exemplificar a análise dos ensaios de varredura de deformação, na Figura 4.1 são apresentados os resultados obtidos para as varreduras de deformação para a Amostra 1 na temperatura de 160°C. As curvas na parte superior do gráfico, isto é, na região de maiores valores de G' e G'' correspondem à varredura realizada com frequência de 500 rad/s e as curvas na região inferior correspondem à varredura na frequência de 0,1 rad/s.

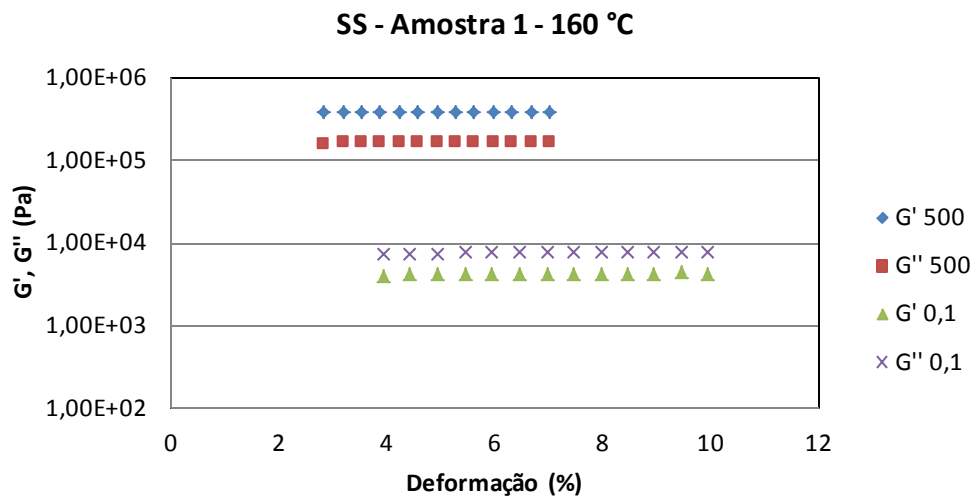


Figura 4.1: Varredura dinâmica de deformação da Amostra 1 na temperatura de 160 °C.

No caso representado na Figura 4.1, a variação total na faixa da varredura de G' foi de 0,02 % e 5,92 % para alta e baixa frequência, respectivamente. E a variação de G'' foi de 2,25 % na alta frequência e de 6,78 % na baixa. Considerou-se como limite superior de deformação da região de viscoelasticidade linear, o valor de deformação para o qual a diferença entre o módulo medido e o módulo na região inicial foi maior que 5 %. Então, para a realização dos testes de varredura de frequência, escolheu-se um valor de deformação dentro da faixa linear que gerasse torque adequado nas duas frequências limites. Assim, para a Amostra 1 na temperatura de 160 °C, foi utilizado uma deformação de 6 % nas varreduras de frequência.

Aplicando este procedimento nas demais temperaturas, determinou-se que a deformação de 6 % poderia ser utilizada em todos os testes com a Amostra 1. De maneira similar, os testes de varredura de formação para a Amostra 2 mostraram que uma deformação de 7 % poderia ser utilizada em todas as temperaturas.

4.2 Varredura dinâmica de tempo (TS)

O comportamento reológico das amostras também foi analisado em função do tempo para verificar se durante os testes houve degradação. O tempo necessário para as varreduras de frequência foi de aproximadamente 650 s, então foi escolhido um tempo superior a este, de 900 s, para a realização das varreduras de tempo.

As deformações definidas nas varreduras de tempo foram as mesmas das varreduras de frequência, de 6 % para a Amostra 1 e de 7 % para a Amostra 2, com o objetivo de submeter as amostras às condições semelhantes as dos testes de frequência. A frequência escolhida foi de 10 rad/s, por ser um valor intermediário dentro da faixa das varreduras. As varreduras dinâmicas de tempo para ambas as amostras foram realizadas apenas para a temperatura de 190 °C, pois, por ser a maior temperatura, é o caso mais crítico em que poderia haver degradação.

Nas Figuras 4.2 e 4.3, são apresentados os resultados das varreduras dinâmicas de tempo para a Amostra 1 e para a Amostra 2, respectivamente, mostrando o comportamento dos parâmetros reológicos G' e G'' em função do tempo.

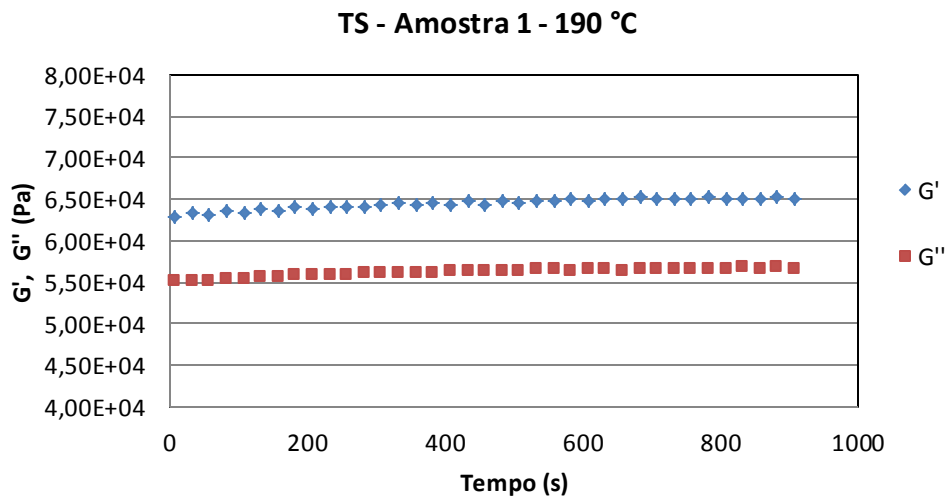


Figura 4.2: Varredura dinâmica de tempo para a Amostra 1.

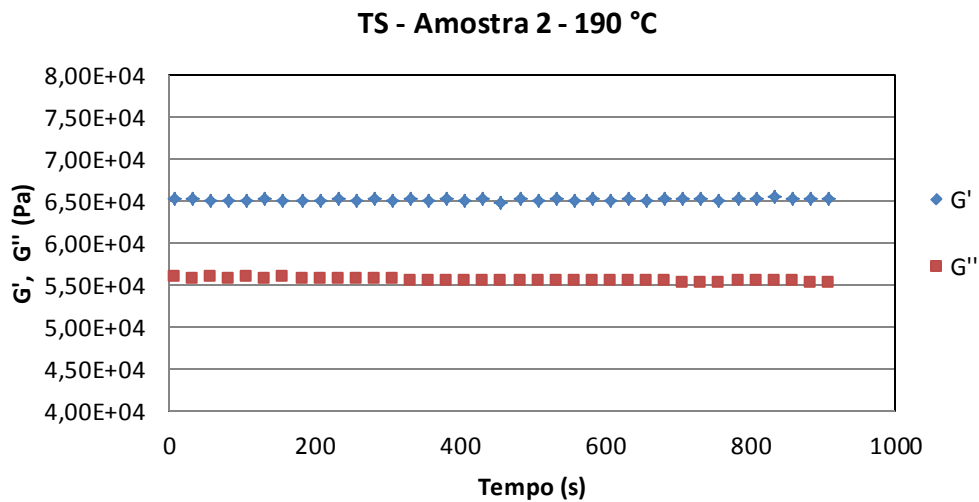


Figura 4.3: Varredura dinâmica de tempo para a Amostra 2.

Para determinar se houve variação significativa entre o início e o fim dos testes que indicasse uma degradação das amostras, foi calculada a diferença entre os primeiros e os últimos pontos das varreduras. Para a Amostra 1, a diferença entre os pontos iniciais e finais foi de 3,50 % para o G' e de 2,74 % para o G'' . As diferenças para a Amostra 2 foram de 0,09 % e 1,09 % para G' e G'' , respectivamente. Portanto, para as duas amostras, a variação encontrada em função do tempo foi menor que o erro nominal de medição do equipamento, que é de 5 %. Assim, pode-se afirmar que não houve degradação considerável das amostras no intervalo de tempo requerido para as medidas. Este resultado é de grande importância para as demais análises, pois elimina uma possibilidade de erro, tornando os resultados mais confiáveis.

4.3 Varreduras dinâmicas de frequência (FS)

Para cada amostra, em todas as temperaturas, foram realizadas pelo menos duas varreduras dinâmicas de frequência, com o objetivo de verificar a repetibilidade dos testes. Na Figura 4.4, são apresentados em conjunto os dados de G' e G'' para as duas varreduras realizadas com a Amostra 2 na temperatura de 140°C.

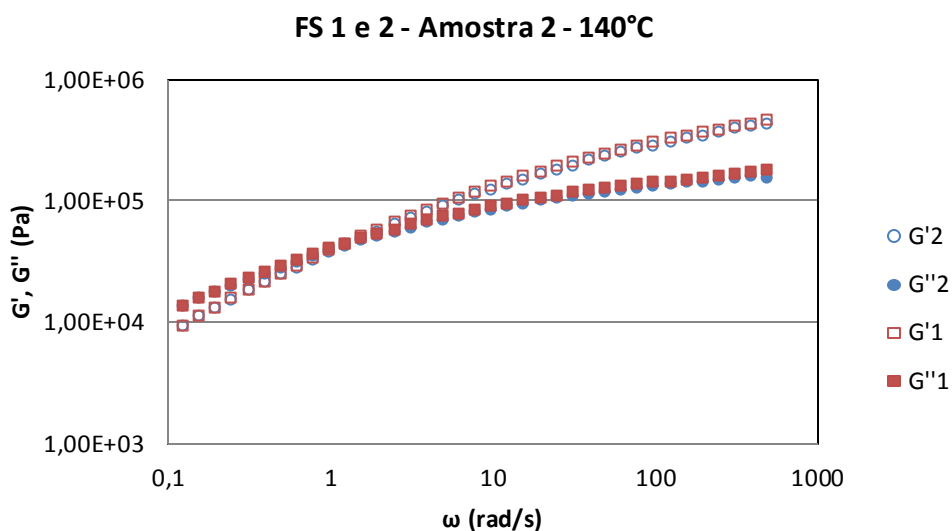


Figura 4.4: Varreduras dinâmicas de frequência em duplicata para Amostra 2 na temperatura de 140 °C.

A diferença entre as duas varreduras foi calculada pelo erro percentual entre os pontos de cada varredura na mesma frequência. Para obter uma visão geral da diferença em toda a faixa compreendida pela varredura de frequência, também foi calculada a média dos erros entre os pontos.

Nas varreduras apresentadas na Figura 4.4, o erro máximo entre os pontos foi de 6,01 % para o G' e de 6,67 % para o G'' . A média dos erros foi de 3,65 % para o G' e de 5,04 % para o G'' .

Na Tabela 4.1, são apresentados os valores de erro médio para G' e G'' em todas as temperaturas para as amostras 1 e 2. Observa-se que a variabilidade de medida foi maior para a Amostra 2, sendo em algumas temperaturas superior ao erro nominal de medida do equipamento utilizado. Acredita-se que este maior erro deve-se ao fato de que os corpos de prova da Amostra 2 se mostravam um pouco mais irregulares que os da Amostra 1. Além disso, o fato de que não foi identificada uma correlação entre os erros de repetição e a temperatura de medida serve como suporte para a hipótese de que a variabilidade das medidas está associada principalmente ao formato dos corpos de prova. De acordo com estes resultados, seria indicado preparar novos corpos de prova para a Amostra 2 ou realizar mais repetições nas suas medidas. No entanto, isto não foi possível dentro do tempo disponível para a realização deste trabalho.

Tabela 4.1: Valores de erro médio entre os pontos das duplicatas.

		Erro médio					
		140 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
Amostra 1	G'	0.68 %	0.75 %	2.03 %	2.91 %	1.41 %	4.15 %
	G''	0.45 %	0.64 %	1.57 %	2.99 %	0.85 %	3.70 %
Amostra 2	G'	3.65 %	5.59 %	1.43 %	10.71 %	6.85 %	1.35 %
	G''	5.04 %	2.68 %	1.29 %	8.75 %	6.00 %	0.62 %

Outro aspecto a ressaltar é o fato que para a etapa de construção da curva mestra para superposição tempo-temperatura, seria adequado calcular as médias para cada propriedade ao longo do intervalo de frequências analisado e realizar a superposição com base nestas médias. No entanto, isto não é possível, por que o software utilizado para realizar a TTS (Orchestrator, Rheometrics Scientific) disponibiliza esta opção, permitindo somente o uso de medidas individuais. Além disso, os arquivos de dados utilizados pelo software possuem formato específico, não permitindo que as médias sejam calculadas em outra plataforma e, então, importadas para a análise. Sendo assim, seria necessário criar um código computacional específico para realizar a superposição a partir de múltiplos dados de temperatura. Como este não era o escopo do trabalho e requeria tempo adicional para o estudo sobre o método de otimização a utilizar e para implementação e teste do código, resolveu-se trabalhar com os dois conjuntos de dados das duplicatas das varreduras de frequência separadamente, resultando em duas superposições para cada amostra a alta e a baixa frequência. Assim, as diferenças de resultados entre as duas superposições realizadas para cada amostra foram utilizadas como base para o estudo da significância de diferenças entre amostras.

Nas Figuras a seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os parâmetros reológicos G' , G'' e δ para cada uma das amostras em todas as temperaturas analisadas.

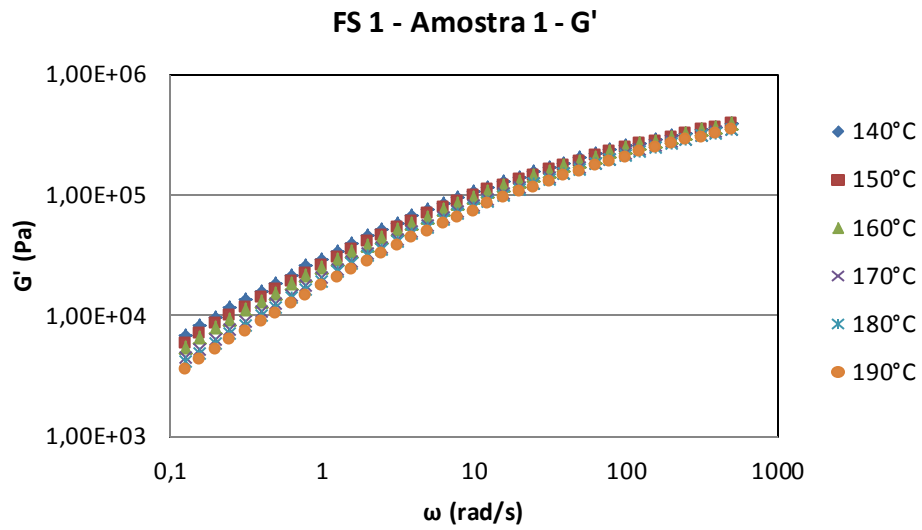


Figura 4.5: Isotermas de G' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 1.

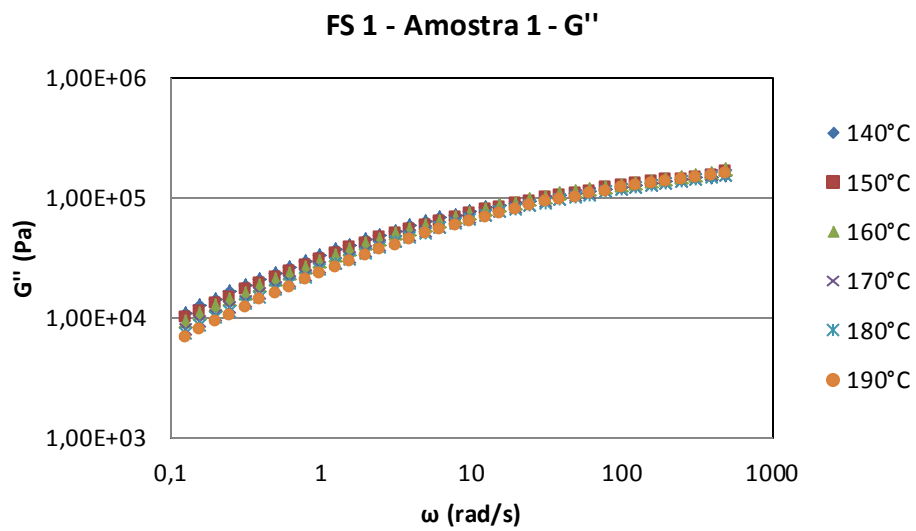


Figura 4.6: Isotermas de G'' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 1.

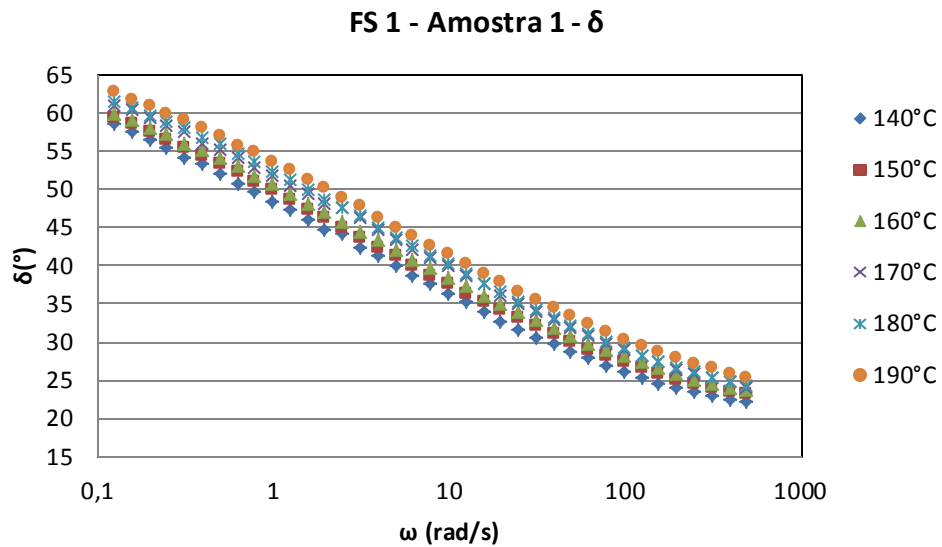


Figura 4.7: Isotermas do δ obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 1.

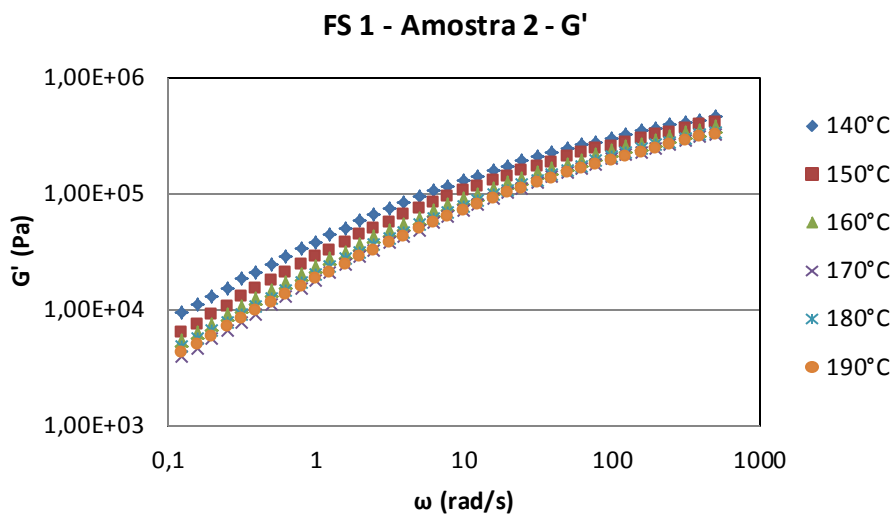


Figura 4.8: Isotermas de G' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 2.

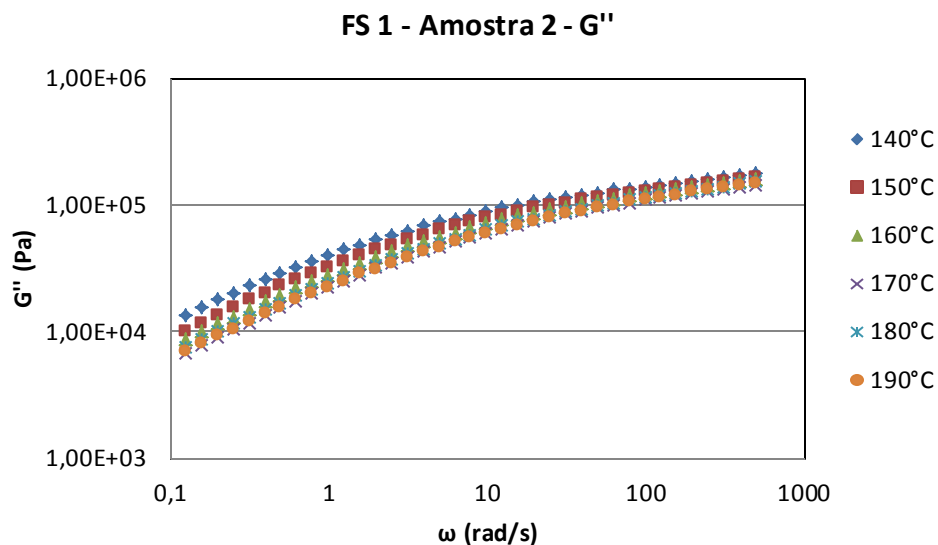


Figura 4.9: Isotermas de G'' obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 2.

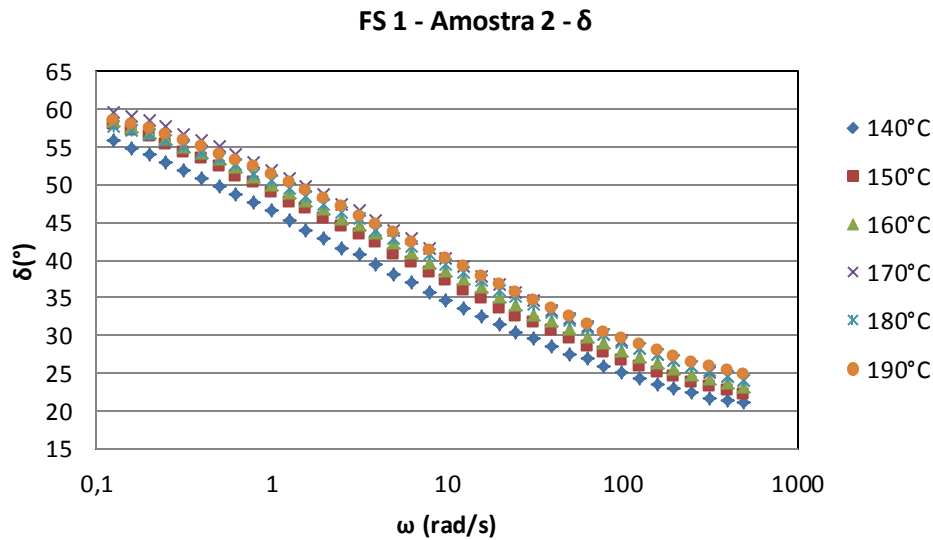


Figura 4.10: Isotermas de δ obtidas das varreduras dinâmicas de frequência para a Amostra 2.

A análise destes resultados pela técnica de TTS será detalhada na seção seguinte.

4.4 Superposição tempo-temperatura (TTS)

Foram realizadas quatro superposições para cada amostra, duas a baixa frequência e duas a alta frequência, utilizando as isotermas obtidas nas varreduras de frequência. As duplicatas da superposição correspondem às duplicatas das varreduras de frequência. O parâmetro utilizado foi o ângulo de fase, de acordo com o sugerido no trabalho de Villar *et al.* (2001). As Figuras 4.11 e 4.12 mostram uma das superposições realizadas para a Amostra 1, na baixa e na alta frequência, respectivamente. E as Figuras 4.13 e 4.14 mostram as superposições a baixa e a alta frequência para a Amostra 2.

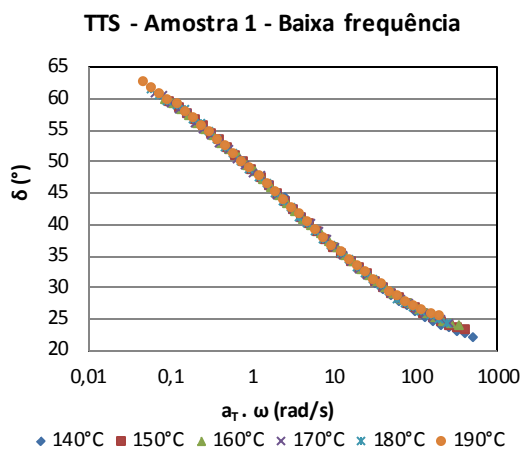


Figura 4.11: Superposição tempo-temperatura a baixa frequência para Amostra 1

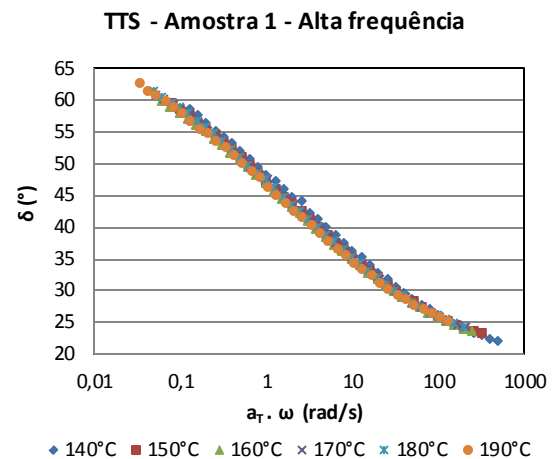


Figura 4.12: Superposição tempo-temperatura a alta frequência para Amostra 1

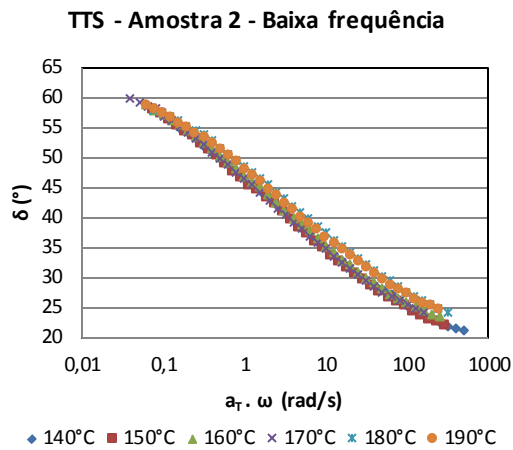


Figura 4.13: Superposição tempo-temperatura a baixa frequência para Amostra 2

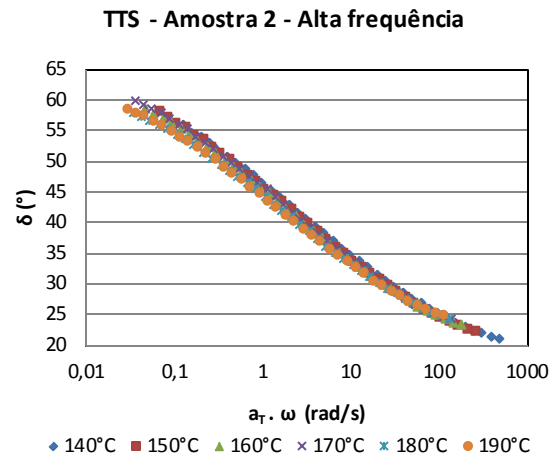


Figura 4.14: Superposição tempo-temperatura a alta frequência para Amostra 2

Os valores dos fatores de deslocamento a_T encontrados para as superposições são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores do fator de deslocamento para as superposições tempo-temperatura.

Temperatura	Amostra 1				Amostra 2			
	Baixa frequência		Alta frequência		Baixa frequência		Alta frequência	
140 °C	1	1	1	1	1	1	1	1
150 °C	0,790	0,765	0,634	0,674	0,558	0,596	0,526	0,531
160 °C	0,675	0,600	0,483	0,503	0,492	0,426	0,374	0,364
170 °C	0,510	0,533	0,413	0,360	0,314	0,338	0,281	0,274
180 °C	0,472	0,438	0,389	0,333	0,611	0,537	0,267	0,247
190 °C	0,374	0,346	0,262	0,233	0,483	0,497	0,229	0,217

Observando os resultados das superposições e comparando as curvas obtidas para baixa e para alta frequência, é possível notar que existe uma diferença entre elas. Para verificar se esta diferença é significativa, foi aplicado um teste estatístico t, com nível de confiança de 95 %. Os valores obtidos para t_0 foram comparados com o valor de t tabelado para o nível de confiança desejado, os resultados para as Amostras 1 e 2 são apresentados na Tabela 4.3. Em todas as temperaturas o t_0 calculado para as amostras foi superior ao tabelado, isto significa que há diferença significativa entre as superposições a baixa e a alta frequência. Este resultado indica a presença de ramificações de cadeias longas (LCB) nas amostras.

Tabela 4.3: Valores de t_0 obtidos pelo teste t para as amostras 1 e 2.

Temperatura	t_0		t_{tabelado}
	Amostra 1	Amostra 2	
150 °C	5,2064	2,5632	0,7838
160 °C	3,7333	2,6924	0,7838
170 °C	4,6450	3,8696	0,7838
180 °C	2,8608	8,1885	0,7838
190 °C	5,5056	29,9698	0,7838

A análise de LCBs pelo índice de ramificações de cadeias longas (BI), apresentada por Walter *et al.* (2000), não foi possível para as duas amostras analisadas. Isto foi devido ao fato de que na faixa de frequências considerada não foi possível obter um número suficiente de pontos na região terminal para obter com precisão o valor do tempo de relaxação terminal (λ_T).

Para a análise pelo método apresentado por Villar *et al.* (2001), são apresentadas na Figura 4.15 as curvas dos fatores de deslocamento em função da temperatura.

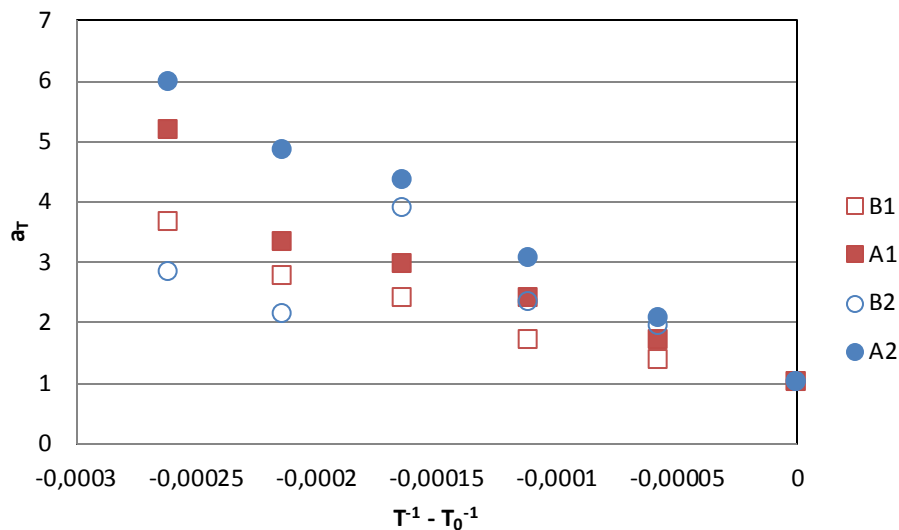


Figura 4.15: Dependência do fator de deslocamento a_T , obtido a partir da TTS das curvas de δ , com a temperatura. As letras A e B indicam, respectivamente, TTS a alta e baixa frequência, enquanto os números, 1 e 2, indicam a amostra a qual pertencem os dados.

Pode-se observar que as curvas obtidas seguem a mesma tendência apresentada por Villar *et al.* (2001). Porém, na curva correspondente à superposição a baixa frequência para a Amostra 2, existe uma descontinuidade para as temperaturas de 180 °C e 190 °C. Para tentar melhorar este resultado, resolveu-se refazer a superposição a partir das curvas de G' e G'' em conjunto, em lugar de utilizar somente as curvas de ângulo de fase. Acreditou-se que este procedimento poderia ser mais adequado com base no fato que o ângulo de fase é um parâmetro que deriva de G' e G'' , mas, como dado único, não fornece informação independente sobre cada uma destas variáveis, que trazem informação de natureza distinta em termos de comportamento viscoelástico. Na Figura 4.16, são apresentadas as curvas de a_T em função da temperatura, com os fatores de deslocamento obtidos das superposições das curvas de G' e G'' .

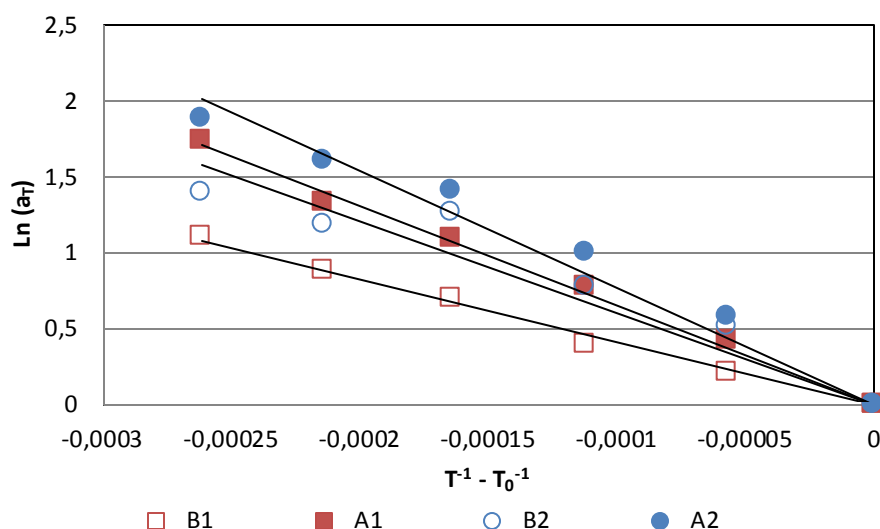


Figura 4.16: Dependência do fator de deslocamento a_T , obtido a partir da TTS das curvas de G' e G'' , com a temperatura. As letras A e B indicam, respectivamente, TTS a alta e baixa frequência, enquanto os números, 1 e 2, indicam a amostra a qual pertencem os dados.

A análise da Figura 4.16 mostra que a utilização de G' e G'' como base para construir a curva mestra melhorou os resultados, pois os dados de fator de deslocamento se aproximam mais do comportamento previsto pela Equação 2.5. No entanto, o desvio dos valores de fator de deslocamento para as temperaturas de 180 °C e 190 °C. Isto pode também ser devido a maior variabilidade verificada nos dados obtidos para a Amostra 2, sendo mais um indício que deveriam ser feitas mais medidas para esta amostra conforme discutido anteriormente. Sendo assim, foram realizadas medidas adicionais para estas temperaturas, as quais não levaram, no entanto a uma variação significativa das médias encontradas anteriormente. Então, o conjunto total de pontos foi utilizado para a avaliação dos valores de ΔH pela Equação 2.5. As linhas presentes na Figura 4.16 correspondem a este ajuste. Os resultados obtidos para os ΔH s para as duas amostras nas superposições a alta e a baixa frequência são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores de ΔH_1 e ΔH_2 para as Amostras 1 e 2.

Amostra 1		Amostra 2	
ΔH_1 (kJ/mol.K)	ΔH_2 (kJ/mol.K)	ΔH_1 (kJ/mol.K)	ΔH_2 (kJ/mol.K)
34,19	54,4	50	64,14

Assim como foi observado por Villar *et al.* (2001), todos os valores de ΔH foram superiores ao do polietileno linear. Porém, os valores de ΔH_2 calculados para ambas as amostras foram superiores aos de ΔH_1 .

Comparando os resultados de ΔH obtidos para as duas amostras, observa-se que os valores são superiores para a Amostra 2. Considerando que quanto maior o valor de ΔH , maior é a quantidade de LCBs na amostra, indicando que a Amostra 2 possui mais LCBs que a Amostra 1. Este resultado é coerente com os valores de LCBI obtidos pela Equação 2.1 usando os dados de viscosidade intrínseca e viscosidade a taxa de cisalhamento nula da Tabela 3.1.

Como indicado na Tabela 4.4, a Amostra 2 apresenta uma menor quantidade de comonômero incorporado, 1 %, em relação à Amostra 1. Conforme mostram alguns dos dados de literatura discutidos no Capítulo 2, copolímeros com menor quantidade de comonômero incorporado apresentam uma maior quantidade de ramificações de cadeias longas (Walter *et al.*, 2000). Portanto, o resultado apresentado pela análise reológica também é coerente com os dados de percentual de buteno das amostras. Este resultado é relevante, pois a caracterização do percentual de comonômero incorporado é uma medida mais difícil e mais onerosa. Assim sendo, as técnicas reológicas testadas poderiam representar uma boa alternativa para controle de qualidade ou testes de desenvolvimento de produto.

5 Conclusões

Realizar as varreduras dinâmicas de deformação para a frequência mais alta e para a frequência mais baixa da faixa utilizada é um método satisfatório para determinar a região de comportamento viscoelástico linear de copolímeros de eteno. Assim, conhecendo o comportamento das amostras no início e no fim da varredura de frequência, foi possível definir deformações que obtivessem bons resultados para toda a faixa analisada.

A repetibilidade apresentada nos testes de frequência ratifica a importância deste método na caracterização de copolímeros. A pequena diferença apresentada em algumas duplicatas possivelmente foi causada por erro experimental na colocação das amostras no reômetro ou deformações apresentadas nas amostras. Os resultados obtidos foram satisfatórios, porém uma análise mais completa seria possível se utilizada uma faixa mais extensa de frequências.

A varredura dinâmica de tempo foi importante para avaliar se houve degradação das amostras durante os testes. Como não houve degradação para nenhuma das amostras, os resultados obtidos em todos os testes correspondem às variações nas características reológicas das amostras, módulo elástico e módulo viscoso, em função da deformação e da frequência.

A análise da diferença entre superposições tempo-temperatura realizadas a baixa frequência e a alta frequência mostrou-se, pelo resultado do teste t , eficaz na determinação da presença ou não de ramificações de cadeias longas. Porém, para analisar a quantidade de ramificações pelo método pretendido, foi necessário realizar as superposições a partir dos resultados de G' e G'' e não dos de δ , como é apresentado na literatura.

A coerência dos resultados obtidos por reologia com o percentual de comonômero incorporado em cada uma das amostras analisadas indica que as técnicas reológicas testadas poderiam representar uma boa alternativa para controle de qualidade ou testes de desenvolvimento de produto para polímeros de eteno com α -olefinas.

6 Referências

AITOLA, E. et al. High molar mass ethene/1-olefin copolymers synthesized with acenaphthyl substituted metallocene catalysts. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 373-382, 2008. ISSN 1099-0518.

ALAMO, R.; DOMSZY, R.; MANDELKERN, L. Thermodynamic and structural properties of copolymers of ethylene. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 26, p. 6587-6595, 1984.

DARTORA, P. C. **Influência de ramificações longas nas propriedades de filmes de polietileno linear de baixa densidade**. 2014. Dissertação de Mestrado - Departamento de Materiais - Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

GLOWINKOWSKI, S. et al. Molecular dynamics in polyethylene and ethylene-1-butene copolymer investigated by NMR methods. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 5, p. 961-969, 2002.

ILDEFONSO, J. S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco)**. 2007. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

PIEL, C. et al. Thermal and mechanical analysis of metallocene-catalyzed ethene- α -olefin copolymers: The influence of the length and number of the crystallizing side chains. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1600-1612, 2006.

POVOLO, F.; FONTELOS, M. Time-temperature superposition principle and scaling behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 5, p. 1530-1534, 1987.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I.: determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos. **Polímeros**, v. 15, p. 274-280, 2005. ISSN 0104-1428.

RICHARDSON, M. J.; FLORY, P. J.; JACKSON, J. B. Crystallization and melting of copolymers of polymethylene. **Polymer**, v. 4, n. C, p. 221-236, 1963. Disponível em: <

SHROFF, R. N.; MAVRIDIS, H. Long-chain-branching index for essentially linear polyethylenes. **Macromolecules**, v. 32, n. 25, p. 8454-8464, 1999.

SILVA, C. M. **Estudo da formação de ramificações de cadeia longa (LCB) em PEAD para filmes produzidos com tecnologia fase gás**. 2014. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

STADLER, F. J. et al. Rheological characterization of long-chain branched polyethylenes and comparison with classical analytical methods. **Macromolecular Symposia**, v. 236, p. 209-218, 2006.

STADLER, F. J. et al. Influence of Type and Content of Various Comonomers on Long-Chain Branching of Ethene/ α -Olefin Copolymers. **Macromolecules**, v. 39, n. 4, p. 1474-1482, 2014/10/15 2006. ISSN 0024-9297.

STADLER, F. J.; TAKAHASHI, T.; YONETAKE, K. Crystal structure of ethene-/ α -olefin copolymers with various long comonomers (C 8-C 26). **European Polymer Journal**, v. 47, n. 5, p. 1048-1053, 2011.

SUHM, J.; SCHNEIDER, M. J.; MÜLHAUPT, R. Influence of metallocene structures on ethene copolymerization with 1-butene and 1-octene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 128, n. 1-3, p. 215-227, 1998.

TAVARES, S. A. **Caracterização e utilização da mucilagem de inhame (*Dioscorea spp.*) como emulsificante em pães de forma**. 2009. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Lavras

VILLAR, M. A. et al. Rheological characterization of molten ethylene- α -olefin copolymers synthesized with Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO catalyst. **Polymer**, v. 42, n. 22, p. 9269-9279, 2001. ISSN 0032-3861.

WALTER, P. et al. Short and long chain branching of polyethene prepared by means of ethene copolymerization with 1-eicosene using MAO activated Me₂Si(Me₄Cp)(NtBu)TiCl₂. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, n. 5, p. 604-612, 2000. ISSN 1521-3935.