



**Universidade de São Paulo  
Escola Politécnica**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Trabalho de Formatura 2001:**

**“Estudo da correlação entre distribuição de massas moleculares  
e propriedades reológicas de polipropilenos utilizados na  
produção de fibras”.**

**Aluno: Martin David Rangel Clemesha**

**NºUSP 2369217**

**Orientadora: Dra. Nicole R. Demarquette**

**Supervisor: Engenheiro Claudio A. Marcondes**

São Paulo, 30 de novembro de 2001.

## Resumo

O desempenho de um polipropileno durante seu processamento é consequência de suas propriedades reológicas que por sua vez, é consequência da distribuição de massas moleculares (DMM) deste polímero. O interesse industrial em se relacionar propriedades reológicas com propriedades estruturais de polímeros como a DMM, se manifesta nas áreas de desenvolvimento de processo e produto, caracterização de materiais e controle de qualidade. Por exemplo, as propriedades finais de um polímero dependem da sua distribuição de massas moleculares e para controlar a DMM seria necessário medi-la continuamente de forma precisa e rápida.

A técnica de caracterização de distribuição de massas moleculares que mais vem sendo utilizada nos últimos tempos é a Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC). Apesar de muito eficiente esta técnica apresenta alguns inconvenientes dos quais podemos destacar o custo operacional muito elevado e utilização de solventes clorados de considerável toxidez<sup>1</sup>. Por este motivo, muitos autores vêm tentando caracterizar a distribuição de massas moleculares através de medidas reológicas.

Neste trabalho, foi feita a caracterização reológica e de distribuição de massas moleculares vai SEC de 5 tipos de polipropileno (PP) amplamente utilizados na indústria de fibras:

- 1) Polipropileno de reator *Lipp* (*Liquid isotatic polypropylene*) com índice de fluidez 20.
- 2) Polipropileno de reator *Spheripol* (*2 loop reactor*) de índice de fluidez 20.
- 3). Polipropileno de reator *Lipp* de índice de fluidez 20 obtido pela degradação controlada com peróxido orgânico<sup>2</sup> de um polipropileno de índice de fluidez 14.
- 4) Polipropileno de reator *Lipp* de índice de fluidez 29 obtido pela degradação controlada com peróxido orgânico de um polipropileno de índice de fluidez 3.
- 5) Polipropileno de reator *Spheripol* de índice de fluidez 28.

Avaliou-se para os cinco polipropilenos apresentados, as técnicas reométricas existentes apresentadas em [1] para inferir o índice polidispersão (parâmetro indicativo da DMM). Os resultados foram comparados com o valor do índice de polidispersão obtido via SEC e comparados entre si para verificar a sensibilidade de cada técnica.

---

<sup>1</sup> Na referência [27] é feita uma comparação entre o custo operacional de um aparelho de SEC com um DMA (*Dynamic Mechanical Analyzer*).

<sup>2</sup> Maiores informações sobre os mecanismos de degradação controlada por peróxido podem ser obtidas na referência [26].

## Índice

<b>1. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>2</b>
1.1 O polipropileno (PP).....	2
1.1.1 Estereoespecificidade.....	3
1.1.2 Massa molecular e índice de fluidez.....	4
1.1.3 Distribuição de massas moleculares.....	6
1.2 Síntese do PP.....	6
1.2.1 Processo <i>Lipp</i> .....	7
1.2.2 Processo Spheripol.....	8
1.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	10
1.3.1 Introdução.....	10
1.3.2 Princípio de funcionamento.....	10
1.3.3 Calibração.....	13
1.3.4 Principais fontes de erro da técnica.....	15
1.3.4.1 Erros instrumentais.....	15
1.3.4.2 Erros devido a variáveis operacionais.....	15
1.3.4.3 Erros devido ao manuseio dos dados obtidos.....	16
1.4 Reologia.....	16
1.4.1 Introdução.....	16
1.4.2 A geometria da deformação.....	17
1.4.3 Tensores tensão e taxa de deformação.....	19
1.4.4 Propriedades reológicas dos materiais.....	20
1.4.4.1 Fluidos Newtonianos.....	20
1.4.4.2 Fluidos Não-Newtonianos.....	21
1.4.4.3 Viscoelasticidade.....	23
1.4.5 Reometria.....	24
1.4.5.1 Escolha do(s) reômetro(s).....	24
1.4.5.2 Reometria capilar.....	27
1.4.5.2.1 Teoria.....	27
1.4.5.2.2 Correção de Rabinowitsch.....	29
1.4.5.2.3 Correção de atrito com o barril.....	31
1.4.5.3 Reometria rotacional a baixas amplitudes e taxas de deformação.....	31
1.4.6 Relações entre propriedades reológicas e estruturais em poliolefinas.....	40
1.4.6.1 Variação de propriedades reológicas em função da distribuição de massas moleculares.....	40
1.4.6.2 Avaliação da distribuição de massas moleculares através de medidas reológicas.....	43
1.4.6.3 Índices de polidispersão obtidos a partir de ensaios reológicos.....	43
<b>2. Materiais utilizados.....</b>	<b>48</b>

<b>3. Procedimento experimental.....</b>	<b>49</b>
3.1 Índice de Fluidéz.....	49
3.2 Reometria Rotacional.....	49
3.3 Reometria Capilar.....	50
3.4 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).....	50
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>52</b>
4.1 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).....	52
4.2 Índice de Fluidéz.....	53
4.2 Reometria rotacional no regime de viscoelasticidade linear.....	53
4.2.1 Ensaio oscilatório de varredura de frequências.....	54
4.3 Reometria Capilar.....	55
4.4 Discussão final.....	56
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>59</b>
<b>7. Bibliografia.....</b>	<b>60</b>
<b>8. Agradecimentos.....</b>	<b>62</b>

## Índice de figuras

Pág.

Figura 1.1 Polimerização do propeno formando polipropileno [3].	1
Figura 1.2 Modelo de molécula de polipropileno [3].	3
Figura 1.3 Formas com que o catalisador "ataca" o monômero [4](a) orientação cabeça/cauda (b) orientação cabeça-cabeça / cauda-cauda [4].	3
Figura 1.4 Adição do propileno às cadeias de polipropileno: (a) orientação cabeça-cauda;	3
Figura 1.5 Diferentes configurações de polipropileno [3].	4
Figura 1.6 Distribuição típica de massas moleculares de um polímero [Waters].	5
Figura 1.7. Ilustração simplificada de uma unidade de produção de PP pelo processo Lipp.	7
Figura 1.8. Ilustração simplificada de uma unidade de produção de PP pelo processo Spheripol.	9
Figura 1.9. Coleta das frações [7].	11
Figura 1.10 Ilustração da forma com que as moléculas menores penetram com maior facilidade nos poros da coluna [7].	11
Figura 1.11 Representação esquemática de um Cromatógrafo - SEC.	12
Figura 1.12. Cromatograma [7].	13
Figura 1.13. Procedimento de obtenção da curva de calibração [8].	14
Figura 1.14. Cisalhamento simples: área A e distância h permanecem constantes durante a deformação [9].	17
Figura 1.15. Extensão simples: tanto a seção transversal A quanto a extensão do corpo l variam durante a deformação [9].	18
Figura 1.16. Representação por tensores de alguns componentes de tensão típicos.	19
Figura 1.17. Variação típica da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido.	22
Figura 1.18. Comparação entre os modelos de Carreau ( linha sólida ) e Carreau – Yasuda (linha tracejada) para um sistema em que ambos os modelos se mostraram igualmente eficientes. [10]	23
Figura 1.19 Escalas de tempo envolvidas em vários movimentos moleculares, tipos de processamento de polímeros e sistemas reométricos [13].	25
Figura 1.20. Ilustração esquemática de um reômetro capilar ( $V_{xh}$ = velocidade de descida do pistão).	28
Figura 1.21. Detalhes geométricos do reômetro rotacional com geometria placa/cone.	31
Figura 1.22 Teste de varredura de deformação do polipropileno (determinação da região linear).	34
Figura 1.23 Variação da deformação em função do tempo para um teste de varredura de frequências [17].	35
Figura 1.24. $G'(w)$ , $G''(w)$ e $h^*(w)$ para uma mostra de PP aquecida a 210°C.	37
Figura 1.25. Modelo de Maxwell generalizado.	38
Figura 1.26. Fluência e recuperação.	38
Figura 1.27 Relaxação de tensões de um polímero fundido e de um elastômero após uma repentina deformação [12].	39
Figura 1.28. Influência da massa molecular na viscosidade de polímeros [13].	41
Figura 1.29. Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento, mostrando a influência de $M_w$ na viscosidade [16].	41
Figura 1.30. Viscosidade versus taxa de cisalhamento para dois polímeros de $M_w$ igual e	

DMM diferentes [16].....	42
Figura 1.31. Curvas de $G'(w)$ e $G''(w)$ para um dado polímero, indicando como o ponto em que se cruzam as curvas se cruzam varia com a massa molecular e distribuição de massas moleculares[16].....	42
Figura 4.1. Distribuição de massas moleculares para as amostras de 1 a 5.....	52
Figura 4.2 Viscosidade aparente <i>versus</i> taxa de cisalhamento para as amostras de 1 a 5.....	55
Figura 4.3 Porção de massas moleculares mais elevadas do cromatograma (escala linear).....	57

## Índice de tabelas

Pág

Tabela 3.1. Materiais utilizados.....	48
Tabela 4.1. $M_w$ , $M_n$ , $M_z$ .....	53
Tabela 4.2. $M_w/M_n$ e $M_z/M_w$ .....	53
Tabela 4.3. Índices de fluidez.....	53
Tabela 4.4. Parâmetros usados para inferir a polidispersidade.....	54
Tabela 4.5. Comparação dos valores de IF, $M_w$ e $\eta_0$ .....	54
Tabela 4.6. Índices de polidispersão obtidos a partir de ensaios de varredura de freq.....	55
Tabela 4.7. Polidispersidade obtida a partir de ensaios de reometria capilar.....	56
Tabela 4.8. Polidispersidade obtida a partir de ensaios de reometria capilar.....	56
Tabela 4.9. Comparação entre os índices de polidispersão medidos.....	56
Tabela 4.10. Comparação entre os índices de polidispersão medidos.....	57

# 1. Revisão Bibliográfica.

A revisão bibliográfica apresentada a seguir está estruturada da seguinte forma. Primeiramente, as principais características do polipropileno (PP) são descritas. No item seguinte, é feita uma breve exposição das tecnologias existentes para a síntese deste polímero. Em seguida, apresenta-se os princípios da cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), técnica utilizada para caracterizar a distribuição de massas moleculares de polímeros. No item 1.4, é feita uma revisão sobre reologia e as técnicas de reometria que foram utilizadas neste trabalho. Por fim, foi apresentada uma revisão sobre caracterização estrutural de polímeros através de propriedades reológicas.

## 1.1 O polipropileno (PP).

O polipropileno é um hidrocarboneto insaturado sintetizado pela polimerização em cadeia do monômero propeno na presença de um catalisador estereoespecífico e sob condições controladas de pressão e temperatura [2]. Durante a polimerização, como apresentado na figura 1.1, o propeno reage com um catalisador organometálico que serve como sítio para a ocorrência da reação. As moléculas são seqüencialmente adicionadas através da reação entre o grupo funcional metálico anexado à cadeia do polímero e a ligação insaturada do monômero de propeno.

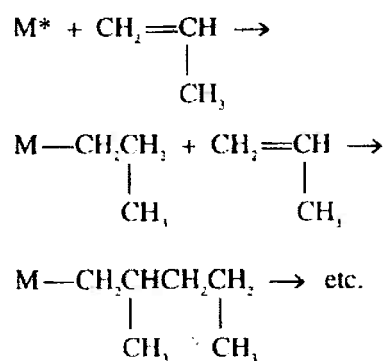


Figura 1.1 Polimerização do propeno formando polipropileno [3].

A partir desta reação são formadas cadeias de carbono lineares contendo um grupamento metila (CH<sub>3</sub>) anexado a cada carbono seguinte como na figura 1.2.



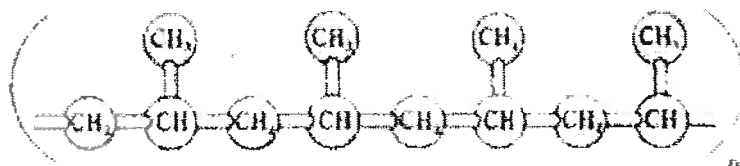


Figura 1.2 Modelo de molécula de polipropileno [3].

### 1.1.1 Estereoespecificidade

Com a utilização de catalisadores Ziegler-Natta ou metalocênicos, a reação de polimerização é altamente estereoespecífica. As moléculas de propeno vão sendo adicionadas à cadeia polimérica numa orientação dada pela forma com que o catalisador interage com o monômero. As duas possíveis formas de interação dependem da estrutura do catalisador e estão ilustradas na figura 1.3.

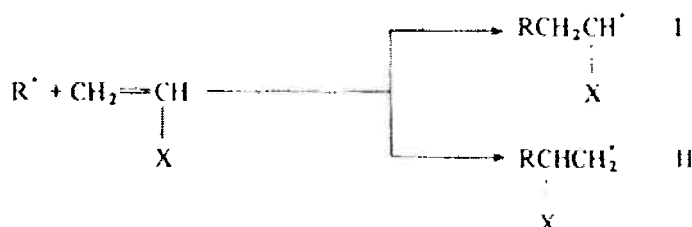


Figura 1.3 Formas com que o catalisador "ataca" o monômero [4].

Se a interação for do tipo I a orientação é do tipo cabeça-cauda (figura 1.4a). Caso a orientação seja do tipo II a orientação fica como ilustrado na figura 1.4b:

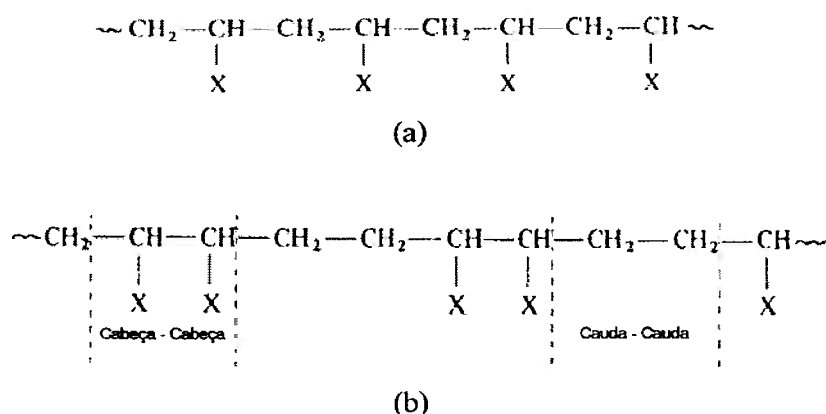


Figura 1.4 Adição do propileno às cadeias de polipropileno: (a) orientação cabeça-cauda; (b) orientação cabeça-cabeça / cauda-cauda [4].

As moléculas de propileno são geralmente adicionadas na conformação cabeça-cauda de forma que os grupamentos metila fiquem anexadas à cadeia de forma alternada [3].

Com relação às configurações que o PP pode apresentar temos a isotática, sindiotática e atática. Destas três configurações, a forma isotática é a que possui maior rigidez e resistência à tração. Como será visto no item 1.2, as cadeias de polipropileno sintetizado com catalisadores Ziegler-Natta apresentam mais de 95% de isotaticidade.

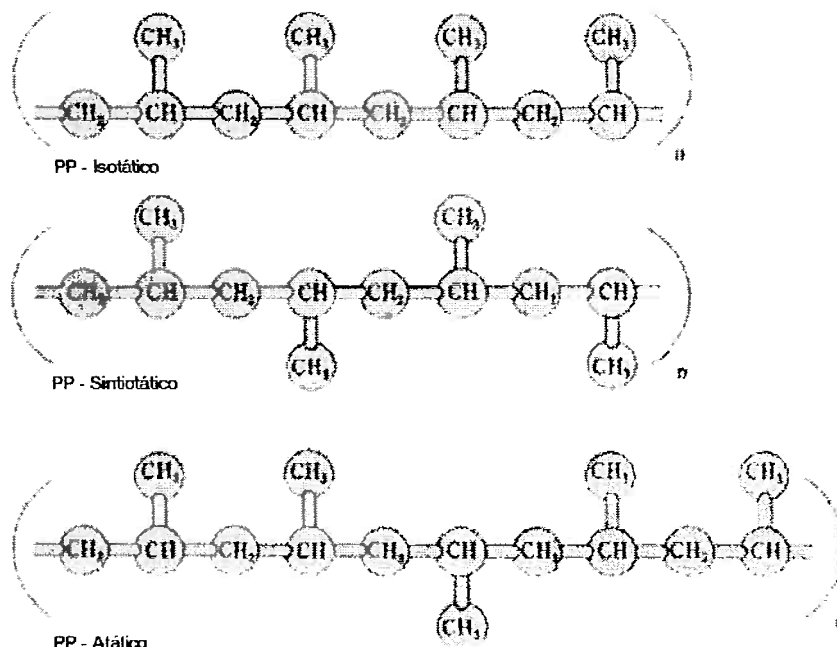


Figura 1.5 Diferentes configurações de polipropileno [3].

A forma mais simples de estimar o grau de isotaticidade de um PP homopolímero é via extração por solvente a quente (geralmente heptano ou xileno). Nesta análise, a fração isotática é separada das outras frações que se solubilizam no solvente em questão. Na indústria é comum a prática deste teste no controle de qualidade.

A forma mais direta de se medir a taticidade do PP é por <sup>13</sup>C NMR (Ressonância Nuclear Magnética). Esta técnica de caracterização permite fazer a contagem do número de disposições meso (isotático) e racêmico (sindiotático) do grupamento metila.

### 1.1.2 Massa molecular e índice de fluidez.

Os polímeros são formados por várias cadeias de moléculas de diferentes tamanhos. Esta distribuição de diferentes tamanhos pode ser representada como na figura 1.6. Como será visto no item 1.3, é possível medir a distribuição de tamanhos de cadeia e a partir desta distribuição, calcular as massas moleculares médias. As principais massas moleculares médias referidas na literatura são [4]: massa molecular ponderal média (*M<sub>w</sub>*); massa molecular média em número (*M<sub>n</sub>*) e massa molecular z (*M<sub>z</sub>*).

$M_n$  é a massa molecular média do polímero relacionada ao número de moléculas a uma determinada massa:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1.1)$$

onde  $N$  é o número de moléculas de massa  $M$ .

$M_w$  é a massa molecular média do polímero relacionada à massa das moléculas a cada massa :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i (M_i)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (1.2)$$

$M_z$  é a massa molecular média do polímero em que se dá um peso ainda maior para a massa de cada fração:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i (M_i)^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i (M_i)^2} \quad (1.3)$$

A figura 1.5 é representa a distribuição de massas moleculares de um polímero e os valores das massas molares  $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$  estão marcados sobre a mesma (o eixo  $x$  está na escala logarítmica e cresce da direita para a esquerda).

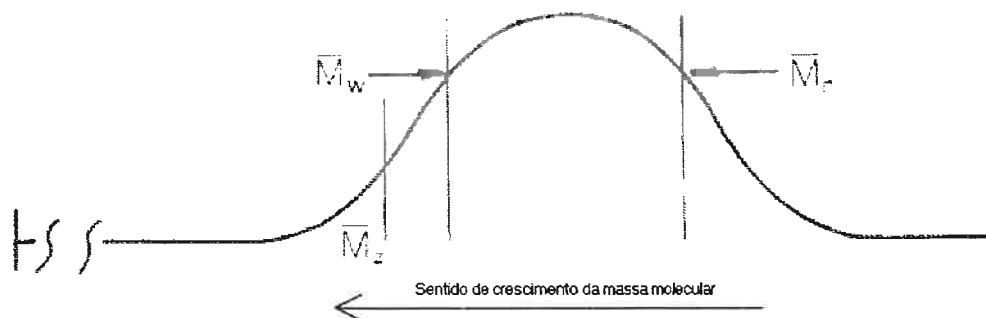


Figura 1.6 Distribuição típica de massas moleculares de um polímero [Waters].

Nota-se que, a medida que aumenta a potência ao qual o fator ponderante (no caso a massa de cada fração) é elevado, aumenta a sensibilidade do resultado à presença de frações de maior massa molecular. Justamente pelo fato das propriedades do polímero dependerem em diferentes graus de cada fração de peso molecular, é que estes três tipos de massa molecular média foram definidos.

A massa molecular ponderal média  $M_w$  do PP costuma variar entre 220.000 e 700.000 g/mol [3]. A análise que permite uma medida direta da massa molecular média do polímero é a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) que será descrita no item 1.3. Como esta análise exige um investimento em equipamento muito alto e é de operação trabalhosa, foi introduzido na indústria, o índice de fluidez<sup>1</sup>. Este parâmetro se encontra totalmente difundido e dá uma noção da massa molecular do polímero. Quanto maior o índice de fluidez de um material, menor a sua massa molecular. O índice de fluidez do PP pode variar entre 0,3 e 1000 g/10min.

### 1.1.3 Distribuição de massas moleculares.

Outro parâmetro importante é o índice de polidispersão  $I$  :

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.4)$$

Pela observação da figura 1.5, nota-se que  $I$  é proporcional à largura da distribuição de massas moleculares do polímero. Desta forma, o valor mínimo deste parâmetro é 1 para polímeros com um único tamanho de cadeia e vai aumentando à medida que a distribuição de massas moleculares vai se tornando mais “larga”.

A distribuição de massas moleculares dos polímeros depende das condições de polimerização para cada monômero. Neste trabalho, estão sendo utilizados polipropilenos sintetizados por dois processos diferentes que serão brevemente descritos no item seguinte. Sendo assim, apesar do índice de fluidez das resinas comparadas serem muito próximos, poderão haver diferenças na distribuição de massas moleculares que influem diretamente no comportamento das resinas durante o processamento e nas propriedades de uso final das mesmas.

Para o PP, o índice de polidispersão costuma variar entre 2,1 e 11,0 [3].

## 1.2. Síntese do PP.

Não faz parte do escopo deste trabalho descrever toda a evolução dos processos de síntese de PP. Considerou-se importante porém, fazer a diferenciação dos processos de produção LIPP e SPHERIPOL, utilizados na produção dos tipos de polipropileno para fibras que serão comparados.

---

<sup>1</sup> Para obter mais informações sobre o teste de índice de fluidez, consultar a norma ASTM D 1238.

### 1.2.1 Processo Lipp

O processo Lipp (*Liquid isotatic polypropylene*) tem como principal característica a utilização do propeno líquido como meio de polimerização. As principais vantagens deste processo sobre os que utilizam um solvente como diluente, são o aumento na taxa de polimerização devido à maior concentração de monômero e simplificação do processo devido à eliminação da etapa de reciclagem do solvente. A ilustração esquemática do processo LIPP está apresentada na figura 1.6.

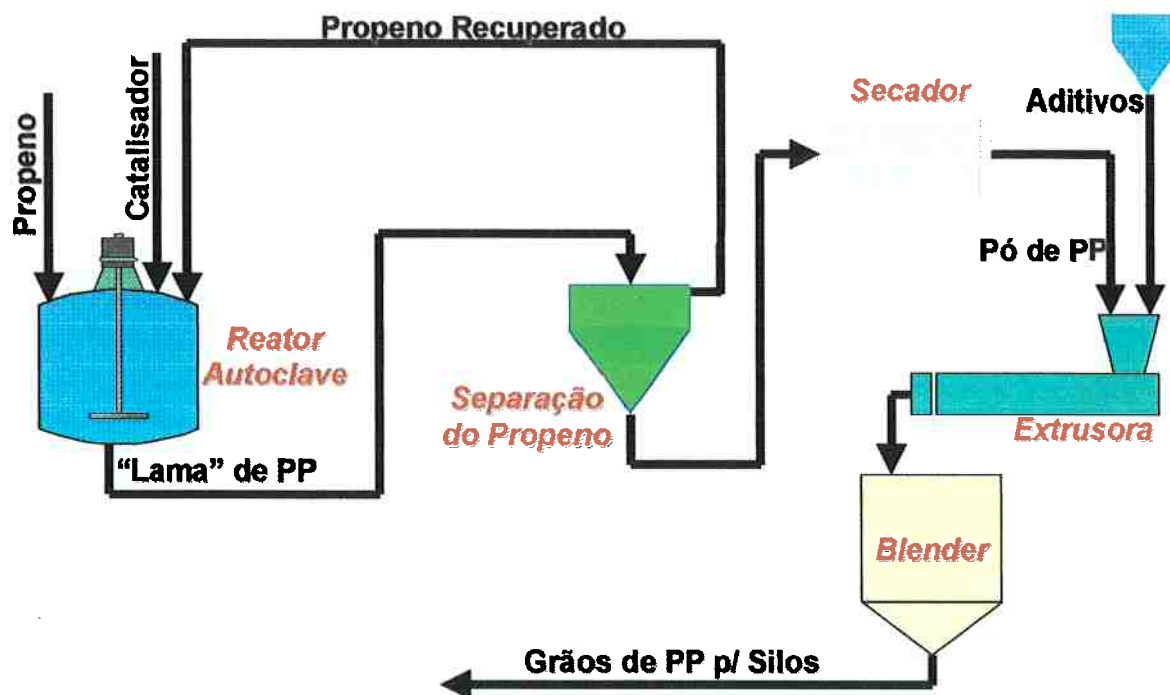


Figura 1.7. Ilustração simplificada de uma unidade de produção de PP pelo processo Lipp.

Como pode ser visto na figura 1.7, o polipropileno é processado em um reator do tipo autoclave. O produto de reator é uma lama de polipropileno e propeno líquido. O propeno líquido é separado do polipropileno por evaporação em um leito fluidizado e em seguida passa por um secador para então ser transportado até a extrusora onde são adicionados os aditivos. Na matriz da extrusora um sistema de lâminas rotativas corta o extrudado na forma de grânulos, forma na qual o produto é comercializado.

No processo LIPP, pressões de operação superiores a 30 bar (440 psi) são requeridas para manter o polipropileno na fase líquida nas temperaturas de processamento (60°C a 80°C). Hoje em dia, os catalisadores utilizados nestes reatores costumam ser de 3ª geração. Estes catalisadores a base de Titânio, suportado sobre Cloreto de Magnésio geram um polipropileno em que o grau de isotaticidade fica entre 96 e 97%. A fração de catalisador residual é de aproximadamente 50 ppm.

### 1.2.2 Processo *Spheripol*

O processo *Spheripol* é atualmente o mais empregado para a produção de Polipropileno (PP) em todo o mundo, existindo até o final do século passado um total de oitenta (80) plantas de Tecnologia *Spheripol* instaladas em todos os Continentes.

Este sucesso do processo *Spheripol* ilustrado de forma simplificada na figura 1.8 se deve principalmente às suas seguintes características:

- a. Possibilidade de fabricação de produtos cobrindo uma larga faixa de Índices de Fluidez (IF) e produção de um grande número de diferentes tipos de Polipropilenos em uma mesma Planta, incluindo: homopolímeros, copolímeros heterofásicos - (copolímeros em bloco), copolímeros randômicos - (*Random*), terpolímeros - (Propeno/Eteno/Buteno) e copolímeros trifásicos
- b. Consistência das características de qualidade dos produtos fabricados.
- c. Plantas de grande capacidade de produção (até 300 mil toneladas de PP / ano)
- d. Baixa poluição ambiental (Reduzida emissão de efluentes líquidos e gasosos, e baixo despejo de resíduos sólidos)
- e. Baixa demanda de energia térmica ou de combustíveis
- f. O Processo *Spheripol* utiliza uma série de catalisadores a base de Titânio, suportado sobre Cloreto de Magnésio e caracterizados por sua alta estereoespecificidade e por sua alta atividade (capazes de produzir cerca de 30 toneladas de Polipropileno por cada quilo de catalisador utilizado).

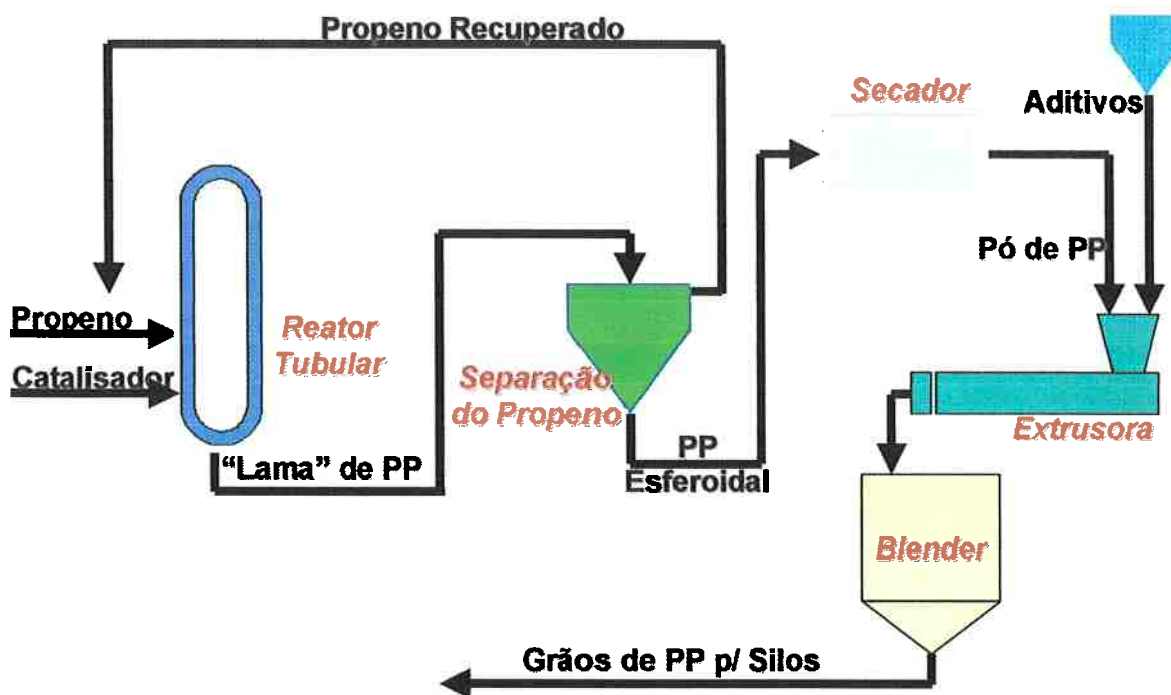


Figura 1.8. Ilustração simplificada de uma unidade de produção de PP pelo processo *Spheripol*.

O processo *Spheripol* consiste basicamente de:

- Conjunto de três (3) reatores de recirculação (reatores *loop*) em série, sendo o primeiro, o próprio reator de pré polimerização e os dois seguintes, os reatores principais, os quais recebem o catalisador pré-polimerizado do reator de pré-polimerização e o propeno basicamente da Unidade de Purificação de matérias primas.
- Sistema de evaporação e recuperação do propeno existente no produto de saída dos reatores (suspensão de pó de PP em propeno líquido), o qual possibilita o retorno do propeno recuperado para um vaso acumulador, onde também é introduzido o propeno "novo" proveniente da Unidade de Purificação, sendo a partir deste vaso a alimentação desta matéria prima aos reatores.
- Sistema de um ou dois reatores de copolimerização em fase gasosa, os quais recebem o polímero contendo catalisador ainda ativo, eteno e propeno adicional para a produção de copolímeros heterofásicos (copolímeros de bloco).
- Finalmente a Unidade de aditivação e Extrusão.

### **1.3 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).**

Neste item será apresentada uma introdução à técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), elucidando sua aplicação e seu princípio de funcionamento. Devido à grande importância da calibração nesta técnica, há um item reservado apenas para tratar este assunto e por último, são apresentadas as fontes de erro do método.

#### **1.3.1 Introdução.**

Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), é uma técnica de cromatografia líquida em coluna que separa moléculas de acordo com suas dimensões. Esta técnica é muito utilizada na análise de polímeros pois ela é capaz de fornecer a distribuição de massas moleculares destes materiais. A distribuição de massas moleculares por sua vez influencia em inúmeras propriedades, como: resistência à tração, resistência ao impacto, temperatura de amolecimento, viscosidade e elasticidade do fundido (propriedades reológicas) etc [5].

O termo SEC é utilizado para englobar as técnicas conhecidas tradicionalmente por GPC (cromatografia de permeação em gel) e GFC (cromatografia de filtração em gel). A unificação dos nomes se deu devido ao fato do mecanismo de separação e até mesmo a aparelhagem utilizada em ambas estas técnicas ser a mesma. A única diferença entre elas está na fase móvel constituída, respectivamente, por solventes orgânicos e água [6].

#### **1.3.2 Princípio de funcionamento.**

A análise de um polímero por SEC, é feita introduzindo-se a solução da amostra (polímero + solvente) no sistema, através de uma válvula de injeção. O solvente (fase móvel) carrega a amostra através de uma coluna empacotada com partículas porosas como ilustrado na figura 1.9.



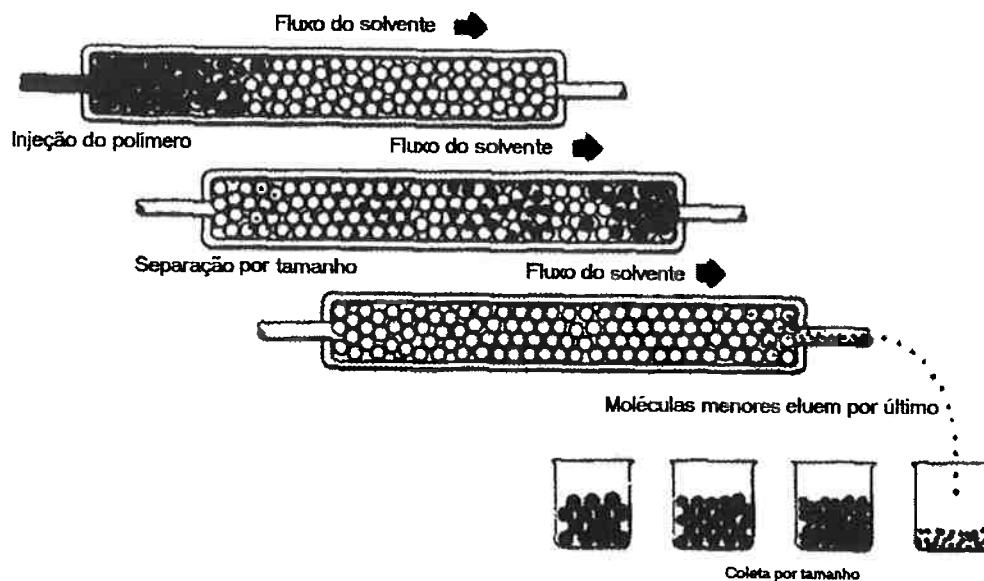


Figura 1.9. Coleta das frações [7].

A separação por tamanho acontece através da distribuição do soluto entre o solvente que fica aprisionado no interior dos poros (fase estacionária) e o solvente que percorre a coluna sem entrar nos poros (fase móvel).

Moléculas muito grandes ficam confinadas à fase móvel, pois seu tamanho em solução é maior que o tamanho dos poros do material de empacotamento.

Moléculas pequenas, ao contrário, têm acesso livre tanto à fase estacionária quanto à fase móvel. Portanto, as moléculas grandes eluem primeiro, seguidas por solutos de tamanhos decrescentes, que penetram numa fração crescente os poros das partículas.

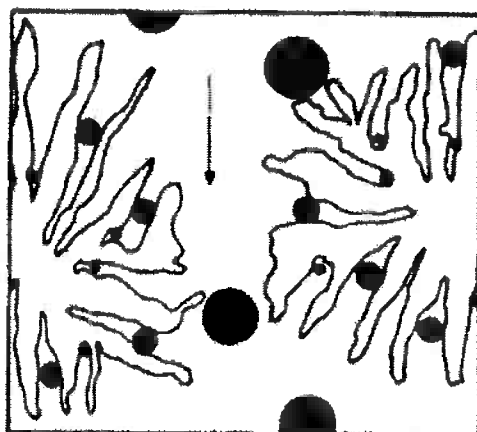


Figura 1.10 Ilustração da forma com que as moléculas menores penetram com maior facilidade nos poros da coluna [7].

A figura 1.11 é uma ilustração esquemática de um aparelho de SEC. Nesta figura são mostradas as principais partes de um cromatógrafo para SEC.

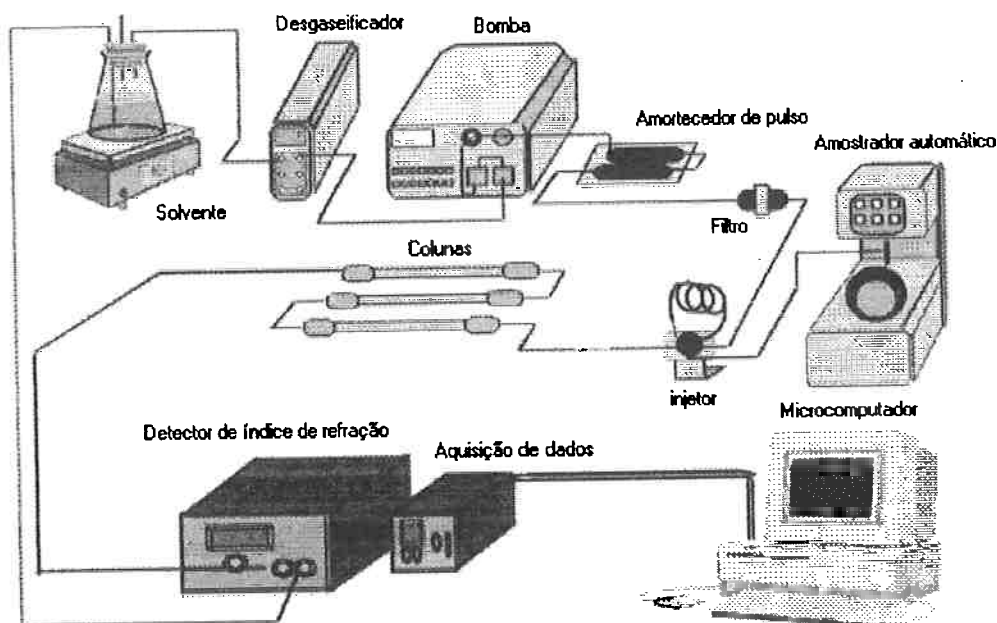


Figura 1.11 Representação esquemática de um Cromatógrafo - SEC.

De acordo com a figura 1.11, antes de chegar às colunas de separação, o solvente circula pelo cromatógrafo, partindo de seu reservatório, passando primeiramente por um degaseificador, depois pela bomba responsável pela circulação do solvente no equipamento, por um amortecedor de pulso (suavização do fluxo) e por um filtro. No momento em que se deseja fazer a análise, a solução do polímero é injetada no solvente que segue então para as colunas de separação. Na saída das colunas, a solução passa por um detetor, geralmente de índice de refração, que fornece a cada momento, um sinal proporcional à concentração da amostra presente na célula do detetor.

Desta forma, obtém-se um cromatograma (concentração x tempo) como ilustrado na figura 1.12.

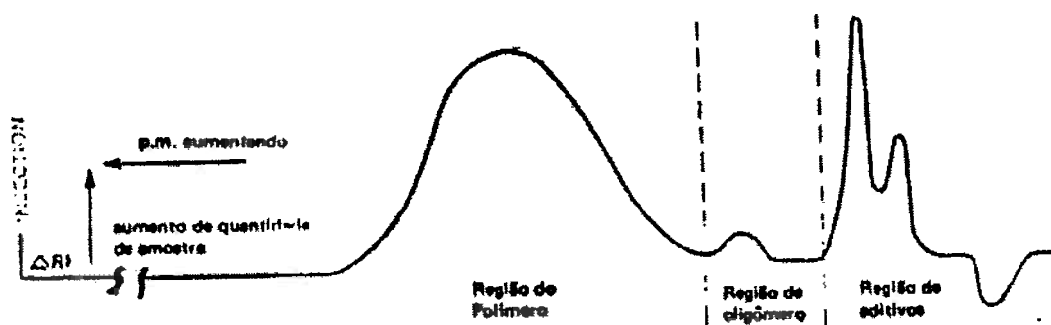


Figura 1.12. Cromatograma [7].

Como pode ser observado pela figura 1.12, é necessário que se estabeleça uma relação entre peso molecular e tempo de retenção. Esta relação é obtida através da calibração que será explicada no item seguinte.

Enfim, com a curva de calibração definida, pode-se converter o cromatograma inicial (figura 1.12) para uma curva de distribuição de massas moleculares da qual se retira parâmetros como  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $I$ , que podem ser correlacionados a diversas propriedades dos polímeros.

### 1.3.3 Calibração.

O sucesso na aplicação da cromatografia por exclusão de tamanho depende muito do procedimento e dos padrões utilizados na calibração das colunas cromatográficas [8].

Para que se obtenha a distribuição de pesos moleculares, e também seja possível a comparação de resultados de equipamentos diferentes, é necessário que se estabeleça a relação entre peso molecular e tempo de retenção. É importante perceber que para que se possa relacionar o tempo de retenção com a massa molecular da fração eluída num determinado instante, é preciso que o fluxo pelas colunas seja constante, já que o tempo de eluição depende do fluxo da solução pelas colunas.

A calibração geralmente é estabelecida analisando-se padrões de distribuição de peso molecular estreita e conhecida, idênticos à amostra em análise. Fazendo a análise de vários padrões é possível obter uma curva de calibração que correlacione a massa molecular com o tempo de retenção. Geralmente o logaritmo da massa molecular varia linearmente com o tempo de eluição. Assim, na curva de calibração, o eixo das ordenadas correspondente à massa molecular é plotado em escala logarítmica e o eixo das abscissas referente ao tempo é plotado em escala linear. A figura 1.13 mostra a sobreposição dos cromatogramas de vários padrões de distribuição estreita usados para fazer uma calibração.

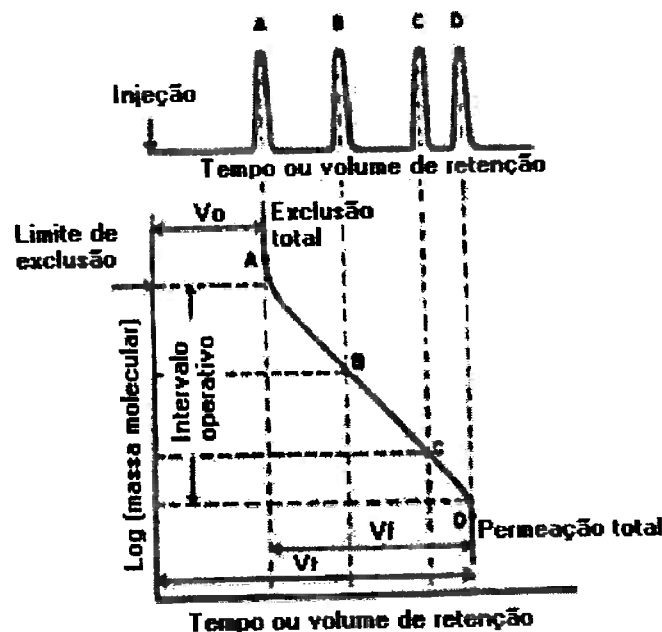


Figura 1.13. Procedimento de obtenção da curva de calibração [8].

Nota-se pela figura 1.13 que amostras com massas moleculares superiores às da amostra A eluem todas para um mesmo tempo (ou volume) - Exclusão total. O mesmo ocorre para massas moleculares inferiores às da amostra D (Permeação total). A necessidade de calibração com os padrões do mesmo polímero da amostra, se deve ao fato da separação em SEC ser baseada no tamanho molecular efetivo do polímero em solução e não no peso molecular. Como consequência, diferentes polímeros de mesmo peso molecular apresentam diferentes tamanhos em solução, e portanto, curvas de calibração distintas.

Porém, nem sempre há disponibilidade de padrões de massa molecular estreita do polímeros que se deseja analisar. Neste caso, pode-se fazer calibração com padrões de distribuição larga de massas moleculares. Para usar este método são necessários padrões em que duas ou mais das massas moleculares já tenham sido bem determinados e um programa computacional para efetuar os cálculos, já que a curva de calibração é determinada por métodos numéricos até que a massa molecular calculada seja igual à da massa molecular padrão.

Enfim, quando se deseja apenas comparar a distribuição de massas moleculares de amostras é possível fazer a calibração com padrões de um polímero distinto. O padrão mais utilizado na indústria é o de poliestireno. Neste trabalho, como a intenção era apenas comparar as amostras e não se dispunha de padrões de polipropileno, a calibração foi feita com padrões de poliestireno.

### **1.3.4 Principais fontes de erro da técnica.**

Os erros que ocorrem em determinações de massa molecular através de SEC, podem ser divididos basicamente em 3 tipos: erros instrumentais, erros devido a variáveis operacionais e erros no manuseio dos dados obtidos.

#### **1.3.4.1 Erros instrumentais.**

Levando em conta que a separação por tamanho é confiável (o que nem sempre é garantido), a principal causa de erro instrumental são variações no fluxo de solvente. Como existe uma relação logarítmica entre a massa molecular e o volume de eluição, uma variação de 0,1% no fluxo pode causar um erro 10% na determinação da massa molecular [6]. Uma forma de corrigir este problema, é utilizar um padrão interno de baixa massa molecular. Este padrão fornece uma referência que elimina problemas causados pela irreprodutibilidade na determinação do volume de retenção.

#### **1.3.4.2 Erros devido a variáveis operacionais.**

A preparação, concentração e o volume injetado da amostra são variáveis muito importantes, que podem afetar consideravelmente os resultados de uma análise por SEC.

A dissolução de um polímero difere bastante da dissolução de substâncias de baixa massa molecular. O processo é feito em duas etapas: primeiro o solvente incha o polímero (fase lenta), depois as moléculas do polímero se desembaraçam e entram em solução.

Portanto, deve-se tomar cuidado com a dissolução de uma amostra polimérica porque, caso a dissolução da amostra não tenha sido total antes da injeção, o cromatograma obtido não corresponde ao polímero original.

É sabido que a concentração e o volume de amostra injetada influenciam no formato e no ponto de máximo de um cromatograma. Este efeito, chamado efeito de concentração, é mais pronunciado para polímeros de alta massa molecular e, em alguns casos, não pode ser evitado. Para evitar este efeito, deve-se injetar amostras de concentração mais baixa possível detectável. Além disso, deve-se procurar utilizar sempre a mesma concentração quando amostras estão sendo comparadas entre si como no caso deste trabalho.

#### **1.3.4.3 Erros devido ao manuseio dos dados obtidos**

Para a determinação das massas moleculares de um polímero, é necessário uma tabela de tempo de retenção x altura do pico (proporcional à concentração do polímero), e uma curva de calibração.

Para isso, é preciso decidir a frequência de amostragem, ou seja, o número de pontos da tabela e os limites da linha de base (os pontos iniciais e finais do pico).

É fácil intuir que quanto maior a frequência de amostragem, maior a precisão do resultado.

A especificação do ponto inicial e final da linha de base é extremamente importante, porque vai alterar a altura do pico e sempre que possível, estes pontos devem ser escolhidos por inspeção visual do cromatograma.

### **1.4 Reologia.**

O intuito deste capítulo é transmitir os conceitos sobre reologia (e reometria) de polímeros necessários para a interpretação dos resultados obtidos na parte experimental do trabalho.

#### **1.4.1 Introdução.**

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Basicamente, ela analisa as relações entre tensão (força aplicada por unidade de área), deformação (variação na dimensão por unidade de dimensão) e tempo.

Os fundamentos da reologia são derivados da mecânica, e têm por finalidade descrever as propriedades da imensa gama de materiais que não se comportam de acordo com a mecânica clássica [9]. Classificar mecanicamente estes materiais; analisar seus comportamentos frente a um campo de tensão; relacionar estes comportamentos com suas respectivas estruturas internas e prever a variação do desempenho dos materiais para diferentes condições de tensão, deformação, tempo, temperatura etc; se torna possível, quando através da realização de alguns experimentos apropriados, deduz-se a equação constitutiva deste material. As equações constitutivas, em geral, expressam-se como relações empíricas ou semi-empíricas entre quantidades variadas como tensão, deformação, taxa de deformação, viscosidade, entre outros.

### 1.4.2 A geometria da deformação.

Existem três tipos de deformação simples:

(a) Em cisalhamento simples, a tensão ( $\sigma_s$ ) é aplicada tangencialmente conforme ilustrado na figura 1.14:

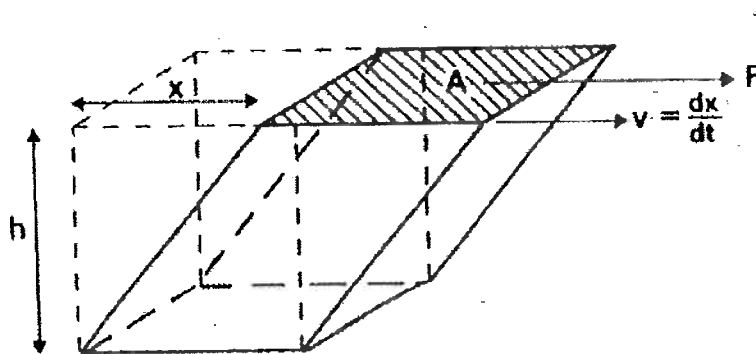


Figura 1.14. Cisalhamento simples: área  $A$  e distância  $h$  permanecem constantes durante a deformação [9].

$$\text{Tensão (N/m}^2\text{)} \quad \sigma_s = \frac{F}{A} \quad (1.5)$$

$$\text{Deformação} \quad \gamma = \frac{x}{h} \quad (1.6)$$

$$\text{Taxa de deformação (s}^{-1}\text{)} \quad \dot{\gamma} = \frac{1}{h} \frac{dx}{dt} = \frac{v}{h} \quad (1.7)$$

$F$ ,  $A$ ,  $x$  e  $h$  estão definidos na figura 1.14 e  $\frac{dx}{dt}$  é a derivada do deslocamento com relação ao tempo que nada mais é do que a velocidade de deformação  $v$ .

Para este tipo de sollicitação, na região linear da curva tensão-deformação onde qualquer deformação imposta pode ser recuperada elasticamente, a relação entre tensão e deformação é dada pela equação 1.8:

$$G = \frac{\sigma_s}{\gamma} \quad (1.8)$$

onde  $G$  é o módulo de cisalhamento.

(b) Em extensão simples, a tensão ( $\sigma_E$ ) é aplicada na direção normal à superfície do material como ilustrado na figura 1.15:

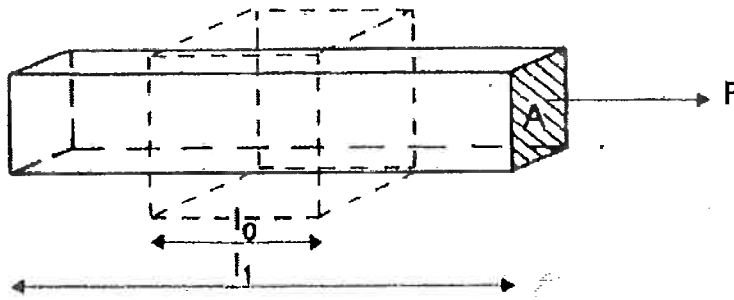


Figura 1.15. Extensão simples: tanto a seção transversal  $A$  quanto a extensão do corpo  $l$  variam durante a deformação [9].

$$\text{Tensão (N/m}^2\text{)} \quad \sigma_E = \frac{F}{A} \quad (1.9)$$

$$\text{Deformação} \quad \varepsilon = \int_{l_0}^{l_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_1}{l_0} \quad (1.10)$$

$$\text{Taxa de deformação (s}^{-1}\text{)} \quad \dot{\varepsilon} = \frac{v}{l} \quad (1.11)$$

$F$ ,  $A$  e  $l$  estão definidos na figura 1.15 e a velocidade de deformação  $v$  corresponde à derivada do deslocamento com relação ao tempo  $\frac{dx}{dt}$ .

Para este tipo de deformação, a região da curva tensão-deformação em que a deformação pode ser totalmente recuperada elasticamente, vale a equação 1.12:

$$E = \frac{\sigma_E}{\varepsilon} \quad (1.12)$$

onde  $E$  corresponde ao módulo de elasticidade.

(c) Enfim, tem-se o carregamento isostático em que a tensão é aplicada na direção normal a todas as superfícies e a deformação é dada pela variação de volume por unidade de volume.

Como será visto mais adiante neste trabalho, os polímeros fundidos são materiais reologicamente complexos. Desta forma, mesmo quando submetidos a deformações simples, suas respostas podem ser complexas. Um exemplo disso é o fluxo cisalhante simples em que além da tensão de cisalhamento pode surgir também uma tensão normal às linhas de fluxo. Além disto, no processamento de polímeros os fluxos costumam ser compostos de mais que um tipo de deformação como no caso da entrada da matriz da extrusora em que o polímero é submetido ao cisalhamento devido ao arraste e à elongação devido à mudança na seção transversal do meio que envolve o fluxo. Uma



forma elegante de simplificar o estudo deste duplo problema no estudo da reologia de polímeros é a introdução da notação de tensores.

### 1.4.3 Tensores Tensão e Taxa de Deformação.

Este item tem a finalidade de apresentar uma introdução aos principais tipos de tensores e algumas de suas peculiaridades. O tensor tensão é representado da seguinte forma:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

onde os termos da diagonal principal ( $\{\sigma\} = \sigma_{ij}$ , onde  $i = j$ ) são chamados de componentes normais e os demais componentes recebem a denominação de componentes tangenciais ou de cisalhamento do tensor tensão. Os três vetores que compõe o tensor tensão são constituídos de 3 elementos  $\sigma_{ij}$ , onde:

- o índice  $i$  indica a direção de aplicação do esforço ou do escoamento;
- o índice  $j$  corresponde à direção que influi na resposta ao esforço aplicado.

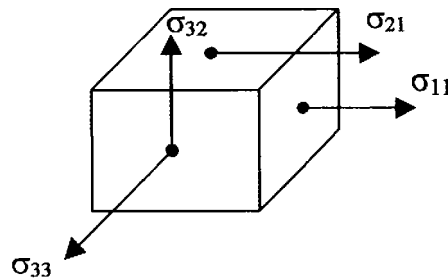


Figura 1.16. Representação por tensores de alguns componentes de tensão típicos.

Se uma das linhas da matriz tensorial for nula, isto implica que um dos vetores  $\sigma_i$  é nulo. Neste caso o corpo se encontra sob um estado planar ou biaxial de tensão, como no caso do cisalhamento simples onde:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

Finalmente, caso existam duas linhas nulas, indicando que dois dos vetores do tensor são nulos, o estado de tensão será uniaxial. Para este caso, característico dos processos de tração e compressão simples, a representação tensorial pode ser como mostrada em 1.15:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{23} \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

Sendo a taxa de deformação a resposta a um estágio de tensão onde existe escoamento, os tensores taxa de deformação, como não poderia deixar de ser, assumem formas semelhantes aos da tensão às quais se contrapõe. Sob cisalhamento simples, por exemplo, o tensor taxa de deformação correspondente ao tensor tensão apresentado em 1.16 é o seguinte:

$$\{\dot{\gamma}\} = \begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma}_{12} & 0 \\ \dot{\gamma}_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

#### 1.4.4 Propriedades reológicas dos materiais.

Quando aplica-se uma força ou uma tensão num corpo, este sofrerá necessariamente uma deformação que poderá ser: espontaneamente reversível (deformação elástica); irreversível (deformação contínua com o tempo classificada como viscosa); ou uma combinação das duas primeiras como no caso dos materiais viscoelásticos.

##### 1.4.4.1. Fluidos Newtonianos

Fluidos como os gases, a água e alguns compostos orgânicos de baixo peso molecular, possuem a viscosidade constante para uma determinada condição de pressão e temperatura. Para esses fluidos, em que a viscosidade não é função nem da taxa de cisalhamento nem da tensão de cisalhamento, vale a lei da viscosidade de Newton para um fluido incompressível:

$$\sigma = -\eta \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (1.17)$$

onde  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento;  $\eta$  é a viscosidade Newtoniana e  $(\partial \gamma / \partial t)$  é a taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ .

Gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento são geralmente plotados em escala di-logarítmica. Para um fluido Newtoniano, esse tipo de gráfico é uma reta horizontal, já que a viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento. Já para os

polímeros no estado fundido ou amolecido, a viscosidade costuma a variar em função da taxa de cisalhamento ( $\partial\gamma/\partial t$ ). Portanto, os polímeros são fluidos não-newtonianos.

#### 1.4.4.2 Fluidos Não-Newtonianos.

No caso de fluidos Newtonianos, a viscosidade é independente da taxa e do tempo de cisalhamento para uma dada pressão e temperatura. Porém, na prática, muitos dos fluidos de interesse comercial não obedecem à lei de Newton. Na realidade, a viscosidade destes fluidos depende não somente do nível da taxa de cisalhamento, como também da história do cisalhamento anterior, da geometria dos contornos etc. Como os fluidos em questão neste trabalho são os polímeros fundidos (em particular o polipropileno), só será apresentado o comportamento não-newtoniano deste tipo de fluido.

A figura 1.17, apresenta um comportamento típico da viscosidade ( $\eta=f[(\partial\gamma/\partial t)]$ ) para um polímero fundido. Pode ser visto que para uma taxa de cisalhamento baixa, a viscosidade não varia. Para esta taxa de cisalhamento o comportamento do polímero fundido pode ser considerado como newtoniano. O valor da viscosidade para esta faixa da taxa de cisalhamento é chamada de viscosidade de cisalhamento zero. Quando a taxa de cisalhamento é maior que  $(\partial\gamma/\partial t)_1$  e menor que  $(\partial\gamma/\partial t)_2$  a viscosidade decresce com o acréscimo da taxa de cisalhamento ( comportamento **pseudoplástico** – shear thinning ). Para esta faixa de taxas de cisalhamento o comportamento do material pode ser modelado por uma lei de potência:

$$\eta = m \left( \frac{\partial\gamma}{\partial t} \right)^{n-1} \quad (1.18)$$

onde  $m$  e  $n$  são constantes do material. A constante  $m$  é denominada consistência e está relacionada com a massa molecular do polímero e  $n$  é o índice da lei de potências que é uma medida da pseudoplasticidade e costuma a variar entre 0,3 e 1 para polímeros fundidos.

Finalmente, para valores de taxa de cisalhamento maiores que  $(\partial\gamma/\partial t)_2$  a viscosidade volta a ser constante em relação à taxa de cisalhamento. Existem várias equações constitutivas que correlacionam a viscosidade com a taxa de cisalhamento. Duas delas são descritas a seguir. Elas podem ser utilizadas para inferir a viscosidade de cisalhamento zero a partir nos ensaios de varredura dinâmica de frequência que serão apresentados no item 1.4.5.3.

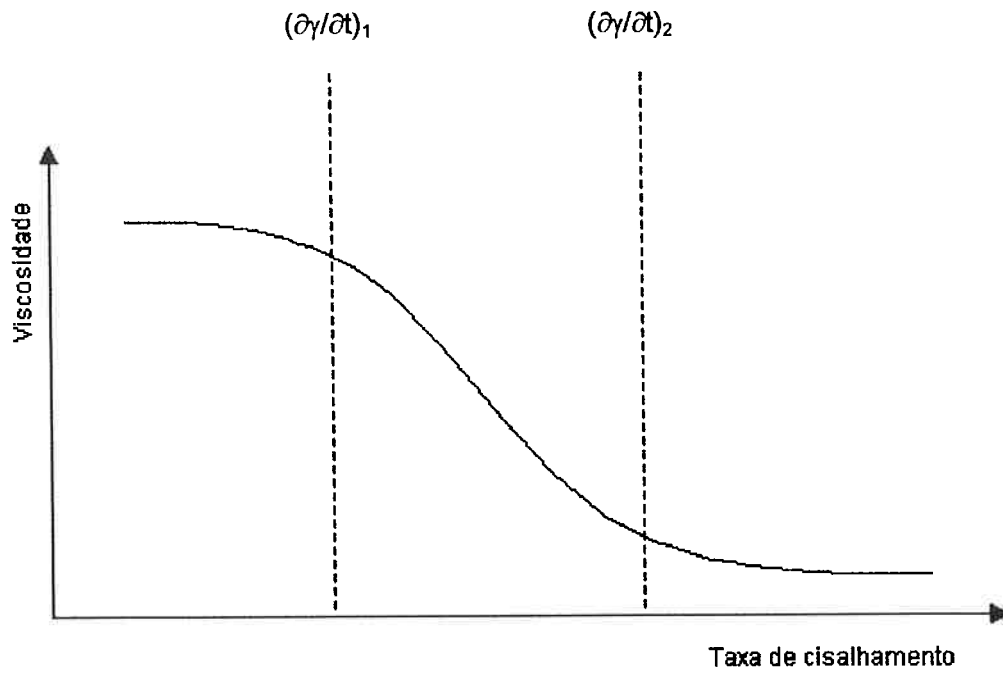


Figura 1.17. Variação típica da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido.

#### a) Modelo de Carreau

O modelo de Carreau, é um modelo de três parâmetros em que a viscosidade é dada por [10]:

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (t_1 \dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (1.19)$$

onde os parâmetros são  $\eta_0$ ,  $t_1$  e  $n$ . O tempo característico  $t_1$  possui unidade de tempo, a viscosidade de cisalhamento zero  $\eta_0$  indica o valor da viscosidade para  $(\partial\gamma/\partial t) \rightarrow 0$  e o parâmetro  $n$  é adimensional e indica a inclinação da curva na região não Newtoniana da mesma.

#### b) Modelo de Carreau - Yasuda

O modelo de Carreau - Yasuda é um modelo de 5 parâmetros dado por [10]:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + |t_1 \dot{\gamma}|^a]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (1.20)$$

onde  $\eta_\infty$  é o valor da viscosidade do material para  $(\partial\gamma/\partial t) \rightarrow \infty$  e  $a$  é um parâmetro adimensional que melhora a transição entre a região de baixas taxas de cisalhamento para a região em que a viscosidade varia com  $(\partial\gamma/\partial t)$ . A figura 1.18 apresenta o comportamento dos modelos de Carreau e de Carreau - Yasuda ao se ajustar a um mesmo conjunto de dados experimentais.

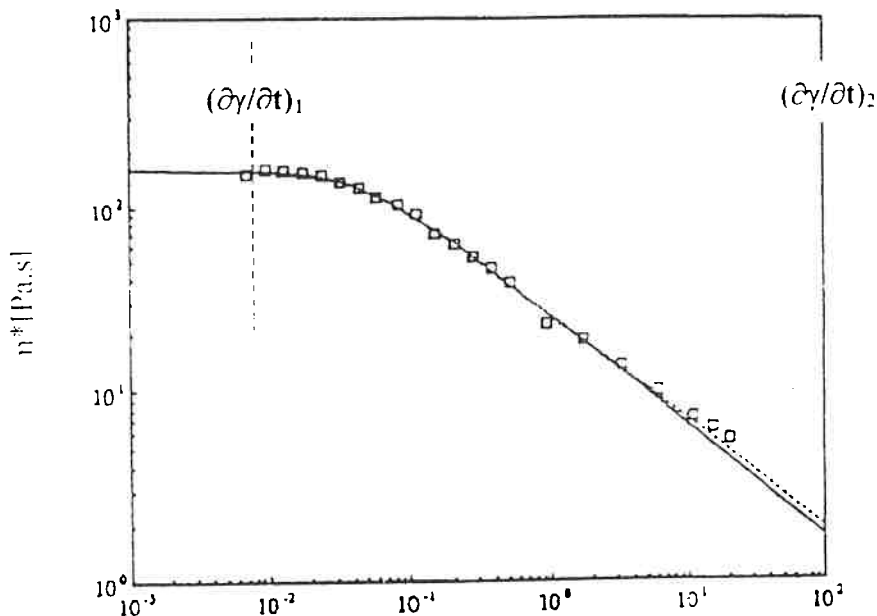


Figura 1.18. Comparação entre os modelos de Carreau ( linha sólida ) e Carreau – Yasuda (linha tracejada) para um sistema em que ambos os modelos se mostraram igualmente eficientes. [10]

Em geral, o modelo de Carreau - Yasuda se ajusta melhor aos dados experimentais e acredita-se que este seja um modelo mais confiável para estimar a viscosidade de cisalhamento zero [10].

#### 1.4.4.3. Viscoelasticidade.

Como já citado anteriormente, os materiais podem ser classificados como sólidos rígidos (elásticos), fluidos viscosos ou fluidos viscoelásticos. Os fluidos viscoelásticos como o próprio nome já diz, possuem características intermediárias de sólidos elásticos e fluidos viscosos.

Materiais poliméricos, tanto no estado sólido, fundido ou em solução, apresentam graus diversos de comportamento viscoelástico. Várias são as observações práticas do comportamento viscoelástico manifestadas durante o processamento de polímeros fundidos como: inchamento do extrudado, fratura do fundido, pele-de-cação etc. O comportamento viscoelástico de polímeros fundidos é geralmente atribuído ao fato das cadeias longas assumirem uma configuração orientada quando submetidas a uma tensão. Porém, na remoção da tensão, as vibrações rotacionais das ligações moleculares

induzem as cadeias a assumir seu estado original de aleatoriedade, conduzindo assim a uma contração numa das direções (geralmente no principal eixo de tensão) e uma expansão nas direções perpendiculares. Isto implica em dizer que no caso de fluidos viscoelásticos, a deformação cisalhante aplicada ao fluido, resulta não apenas a tensões de cisalhamento, mas também tensões normais [11]. São justamente estas tensões normais as responsáveis pelas citadas observações práticas da viscoelasticidade de polímeros fundidos durante seu processamento. Outro exemplo de tensões normais que resulta num tipo de escoamento não considerado como fluxo de cisalhamento, é o caso da aplicação de uma tensão de tração num filamento de polímero fundido, resultando no conhecido fluxo extensional.

Portanto, para fluidos viscoelásticos, a viscosidade não é suficiente para descrever o seu comportamento reológico e é por este motivo que a derivação de equações constitutivas que representem fielmente o comportamento reológico em observações experimentais é uma tarefa bastante complexa.

Não é objetivo deste trabalho apresentar uma revisão completa da teoria do comportamento viscoelástico de polímeros fundidos. Porém, no item seguinte sobre reometria, à medida que for sendo necessário, os conceitos serão apresentados.

#### **1.4.5 Reometria.**

Reometria é a arte de fazer medidas úteis da deformação e das propriedades de fluxo dos materiais com o auxílio de equipamentos de medida denominados reômetros [8]. O conhecimento das propriedades reológicas dos materiais tem uma importância prática muito grande na produção de matérias-primas, na sua transformação em produtos acabados e na simulação e controle de processos de transformação de polímeros [12].

##### **1.4.5.1. Escolha do(s) reômetro(s).**

Uma dificuldade muitas vezes encontrada por quem verifica a necessidade de conhecer propriedades reológicas de um determinado polímero, é escolher quais propriedades vão ser medidas. Isto se deve ao fato, de não existir em escala comercial, equipamentos para aferir toda e qualquer propriedade reológica. Além disso, é necessário saber que tipo de informação pode ser inferida com cada tipo de reômetro. Segundo Dealy [12], para começar, duas perguntas básicas devem ser feitas antes de se escolher um equipamento para fazer medidas reológicas:

- Quais propriedades devem ser medidas?
- Que deformação (tipo de fluxo) deve ser usada para medir estas propriedades?

Para responder a primeira pergunta para o caso de polímeros, devemos lembrar que a resposta de um fluido viscoelástico (como a maioria dos polímeros fundidos ou amolecidos) à deformação mecânica envolve uma série de rearranjos moleculares em geral. Estes nunca são instantâneos - uns são rápidos e outros lentos, de forma que o efeito global da resposta pode se dar em um espectro de tempo de até quinze décadas logarítmicas.

A figura 1.19 mostra as escalas de tempo envolvidas em vários movimentos a nível molecular, tipos de processamento de polímeros e sistemas reométricos.

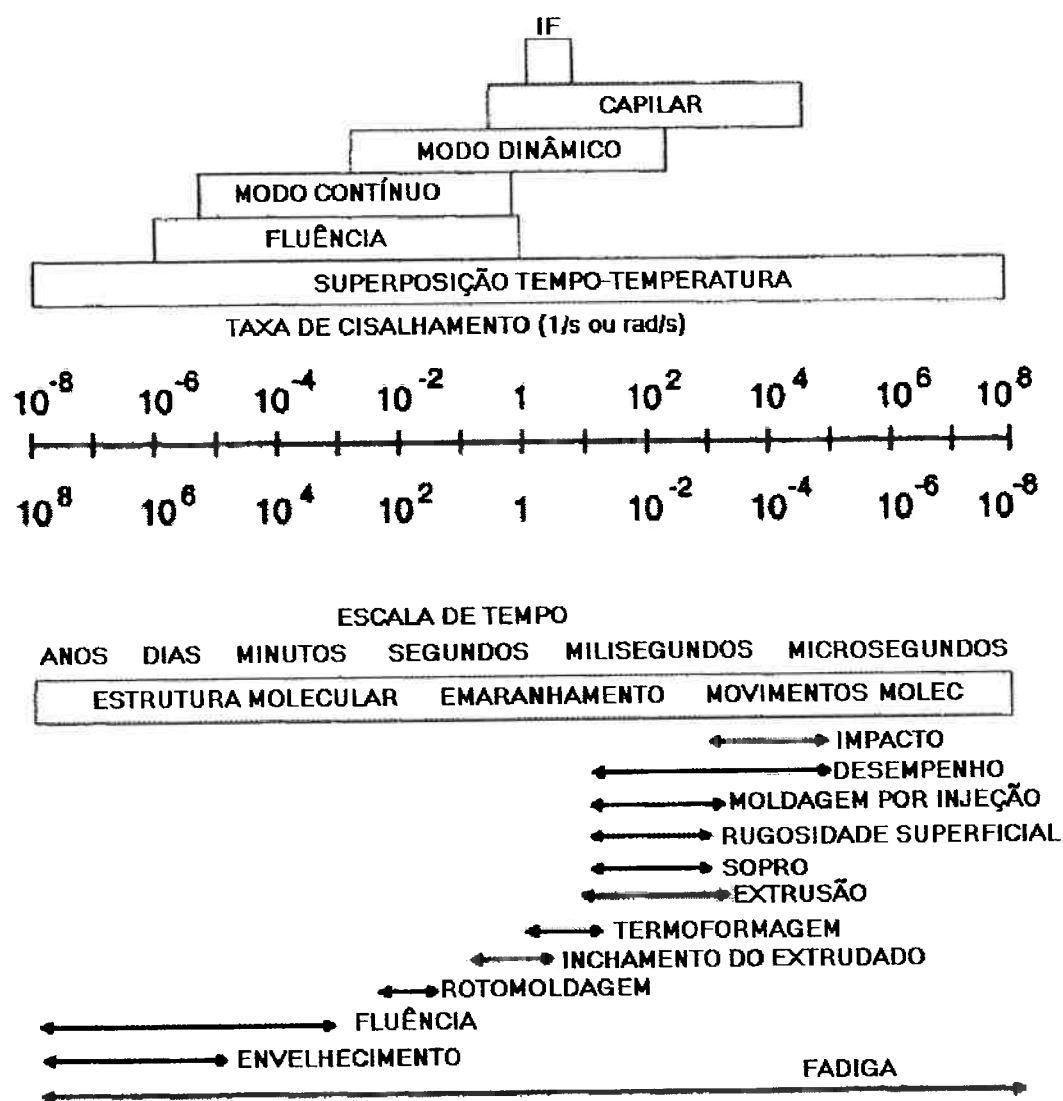


Figura 1.19 Escalas de tempo envolvidas em vários movimentos moleculares, tipos de processamento de polímeros e sistemas reométricos [13].

Para obter dados úteis, os testes reométricos devem ser executados em escalas de tempo da mesma ordem das envolvidas no processo ou fenômeno que se deseja estudar. Assim, como pode ser visto pela figura 1.19, nenhum tipo de teste é capaz de

cobrir toda a faixa de escalas de tempo. Portanto, muitas vezes, dependendo do fenômeno que se deseja estudar ou devemos utilizar mais de um tipo de teste reométrico ou utilizar teorias muitas vezes úteis como o princípio de superposição tempo - temperatura que permite ampliar a escala de tempo de um ensaio através da execução do mesmo a várias temperaturas.

Com relação à escolha do tipo de fluxo, segundo Brookfield [14], existem dois métodos possíveis de serem utilizados na medição de propriedades reológicas:

- método do fluido em movimento (diferença de pressão);
- método do elemento em movimento (arraste).

Nos equipamentos que se utilizam do método do fluido em movimento, o fluido é forçado a escoar num duto ou através de orifícios pela ação de uma pressão. A resistência ao escoamento do fluido é proporcionada pelas dimensões internas do duto ou dos orifícios, de forma que a vazão resultante será função da magnitude do esforço aplicado. O reômetro capilar que será apresentado no item 1.4.5.2 se encaixa nesta classe de equipamento.

Os equipamentos baseados em fluxo de arraste, podem utilizar três tipos de movimento: linear, vibratório ou rotacional.

De tão numerosos, os equipamentos de elemento com movimento rotacional podem perfeitamente compor uma classe a parte. Estes equipamentos são de longe, o tipo que mais atende às exigências para serem considerados adequados, medindo com sucesso uma vasta gama de propriedades. O sucesso do método do elemento com movimento rotacional levou ao desenvolvimento de equipamentos os mais diversos que se utilizam, para seus rotores, geometrias do tipo: cônica, bicônica, cilíndrica; conicilíndrica, esférica e na forma de placas e discos [15].

Como o objetivo deste trabalho é associar propriedades reológicas com as propriedades estruturais do polipropileno, escolheu-se os seguintes métodos que serão descritos nos itens subseqüentes:

- Reometria capilar - Fornece a viscosidade a taxas de cisalhamento da mesma ordem de grandeza das encontradas no fluxo dentro das matrizes de extrusão de fibras.
- Reometria rotacional de geometria placa/cone e placa/placa, com deformações de pequena amplitude - medidas feitas na *região de viscoelasticidade linear*<sup>4</sup> podem ser

---

<sup>4</sup> Viscoelasticidade linear é o campo da reologia devotada ao estudo de materiais viscoelásticos quando submetidos a deformações muito pequenas (pequenas o suficiente para que a estrutura do material como por exemplo, a configuração molecular, não seja perturbada pelo fluxo).



relacionadas com características físicas do polímero como massa molecular e distribuição de massa molecular.

Detalhes mais específicos de cada um destes testes reométricos serão apresentados a seguir.

#### **1.4.5.2 Reometria capilar.**

A medida da vazão em um tubo em função da pressão é a técnica mais utilizada para o estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos. O fluxo de material é denominado capilar, quando o diâmetro do tubo é suficientemente pequeno para minimizar os efeitos de aquecimento por dissipação viscosa e também, os efeitos inerciais [16].

Longe da entrada, quando o fluxo capilar está completamente desenvolvido, as linhas de fluxo são paralelas ao eixo do tubo e o perfil de velocidades depende da natureza reológica do fluido.

Geralmente, as medidas feitas com reômetros capilares estão limitadas a taxas de cisalhamento superiores a  $10\text{s}^{-1}$  e portanto esta técnica não é aconselhável quando o intuito é obter o patamar Newtoniano da curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Por outro lado, as taxas de cisalhamento envolvidas no processamento de polímeros costumam variar entre  $10^{-2}\text{ s}^{-1}$  e  $10^5\text{ s}^{-1}$  como pode ser visto na figura 1.19. Portanto, a reometria capilar é bastante útil para se avaliar a viscosidade do material durante o processamento. Outras limitações desta técnica estão relacionadas ao aquecimento viscoso, à variação da viscosidade com a pressão, ao surgimento de instabilidades de fluxo a altas taxas de cisalhamento e ao efeito do fluxo misto que se estabelece na entrada do capilar [16].

##### **1.4.5.2.1 Teoria.**

A figura 1.20 é uma ilustração esquemática de um reômetro capilar onde são indicadas as variáveis mais importantes para o equacionamento feito em seguida.

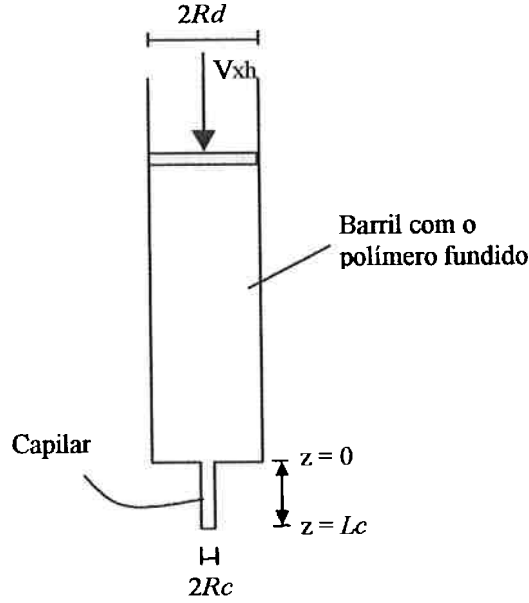


Figura 1.20. Ilustração esquemática de um reômetro capilar ( $V_{xh}$  = velocidade de descida do pistão).

Como pode ser visto pela figura 1.20, o reômetro capilar é constituído de um pistão (geralmente um cilindro) que empurra o polímero fundido que passa do barril para o capilar de comprimento ( $L_c$ ) e raio ( $R_c$ ) conhecidos. Considera-se que no capilar o fluxo está em regime permanente de cisalhamento. Logo, a relação entre a tensão cisalhante na parede  $\tau_w$  e a pressão  $P$  ao longo do capilar é dada pela seguinte relação:

$$\tau_w = \frac{\Delta P \times R_c}{2L_c} \quad (1.21)$$

A queda de pressão  $\Delta P$  é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta P = P(z=0) - P(z=L_c) = P_B - P_{LC} \quad (1.22)$$

onde,  $P_B$  é a pressão no barril e  $P_{LC}$  é a pressão na saída do capilar.

Para um fluido Newtoniano, o perfil de velocidades é parabólico e dado pela seguinte relação<sup>5</sup>:

$$v = 2U \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_c} \right)^2 \right] \quad (1.23)$$

onde,  $U = \frac{Q}{\pi R_c^2}$  é a velocidade média do polímero dentro do capilar.

<sup>5</sup> Mais detalhes em [16] - Capítulo III.

Este perfil de velocidades é obtido considerando que os efeitos da entrada e da saída são desprezíveis e não existe componente do vetor velocidade na direção radial. O valor absoluto da taxa de cisalhamento na parede  $\dot{\gamma}_w$  pode ser obtido derivando a equação da velocidade:

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{dv}{dr} \right)_{r=R} = \frac{4U}{Rc} = \frac{4Q}{\pi Rc^3} \quad (1.24)$$

Sendo a viscosidade aparente definida como:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (1.25)$$

Assim, correlacionando a equação 1.21 com a equação 1.24, temos:

$$\eta = \Delta P \frac{\pi Rc^4}{8LcQ} \quad (1.26)$$

A partir da equação 1.26, se o fluido for Newtoniano, calcula-se a viscosidade a uma que se conheça a pressão, vazão e dimensões do capilar.

Para fluidos não-Newtonianos, se for conhecida uma expressão matemática específica para a viscosidade, é possível obter equações análogas às do fluido Newtoniano. Se assumirmos, por exemplo, que a viscosidade segue a lei das potências (equação 1.18), então, a taxa de cisalhamento na parede será dada por:

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \left( \frac{4Q}{\pi Rc^3} \right) \quad (1.27)$$

Desta forma, a equação reológica de estado de um polímero que segue a lei de potências será dada por<sup>3</sup>:

$$\frac{\Delta PRc}{2Lc} = m \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n \left( \frac{4Q}{\pi Rc^3} \right)^n \quad (1.28)$$

Desta forma, traçando uma curva de  $\log \frac{\Delta PRc}{2Lc}$  versus  $\log \frac{4Q}{\pi Rc^3}$  (também conhecida como curva de fluxo), obtém-se uma reta cujo coeficiente linear e angular permitem calcular m e n respectivamente.

#### 1.4.5.2.2. Correção de Rabinowitsch.

A correção de Rabinowitsch é usada sempre que não se tem uma equação constitutiva relacionando a viscosidade com a taxa de cisalhamento.

Quando realizam-se experimentos em reômetros capilares, independentemente da característica do fluido testado, a taxa de cisalhamento na parede pode ser expressa por:

$$\dot{\gamma}_w = \left( \frac{4Q}{\pi R c^3} \right) \left( \frac{3+b}{4} \right) \quad (1.29)$$

e

$$b = \frac{d \ln \left( \frac{4Q}{\pi R c^3} \right)}{d \ln \left( \frac{\Delta P R c}{2 L c} \right)} \quad (1.30)$$

A equação 1.29 é conhecida como equação de Rabinowitsch e o termo  $\left( \frac{3+b}{4} \right)$ , como correção de Rabinowitsch. Pela equação 1.29 é possível verificar que a derivação da curva de  $\log \frac{\Delta P R c}{2 L c}$  versus  $\log \frac{4Q}{\pi R c^3}$  permite a obtenção do parâmetro b. Se esta curva for uma reta de coeficiente angular igual a 1, b é igual a 1 e trata-se de um fluido Newtoniano (a equação 1.29 reduz-se à equação 1.24). Se a curva for uma reta com qualquer inclinação diferente de 1, o fluido obedece à Lei de Potências e b passa a ser igual a 1/n (a equação 1.29 passa a ser equivalente à 1.27). Finalmente, se a curva de fluxo não for uma reta, o fluido não obedece à Lei de Newton nem à Lei de Potências. Neste caso, para obter o valor da taxa de cisalhamento na parede, deve-se ajustar os pontos experimentais por uma regressão não-linear e fazer a derivação da mesma para se obter b.

#### 1.4.5.2.3. Correção de atrito com o barril.

Em ensaios em que a viscosidade do polímero é muito baixa, a força de atrito entre o pistão e o barril é significativa e deve ser descontada antes da realização dos cálculos. Para isso, feitos os testes reológicos, deve-se fazer um teste sem amostra e gravar as forças necessárias para empurrar o pistão a cada velocidade. Feito isto, antes de efetuar os cálculos, deve-se subtrair os valores medidos sem amostra dos valores realizados durante o ensaio propriamente dito.

Um outro tipo de correção que se costuma fazer devido aos efeitos que ocorrem na entrada do capilar é a correção de Bagley. Na prática, este tipo de correção só é aplicada quando  $Lc/Rc$  é inferior a 10. Como a correção de Bagley não foi utilizada neste trabalho ela não será apresentada. A explicação para este tipo de correção pode ser encontrada em várias referências como [16] e [12].

### 1.4.5.3. Reometria rotacional a baixas amplitudes e taxas de deformação.

Reômetros rotacionais com geometria placa/placa e cone/placa são especialmente indicados para a análise de pequenas quantidades de fluidos altamente viscosos. Como neste trabalho foi utilizada a geometria placa/cone, alguns detalhes desta geometria serão apresentados. Neste tipo de reômetro, o material é cisalhado entre uma superfície plana estacionária e um cone com uma velocidade angular  $\Omega$ , conforme ilustrado na figura 1.21.

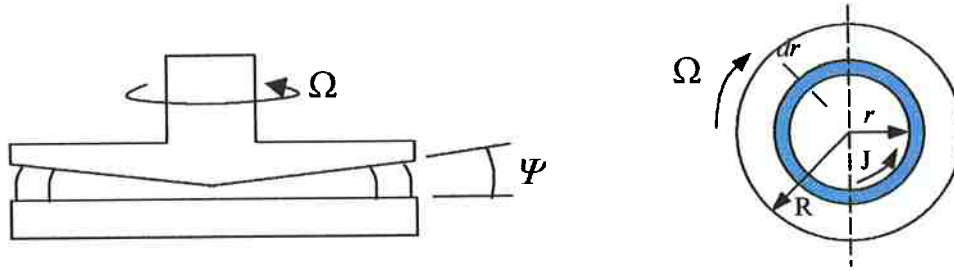


Figura 1.21. Detalhes geométricos do reômetro rotacional com geometria placa/cone.

onde  $J$  é o torque aplicado. O ângulo do cone  $\Psi$ , é mantido preferencialmente pequeno ( $\Psi < 0,1$  rad) para assegurar valores constantes de tensão ( $\tau$ ) e taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) na seção transversal de todo o material. A velocidade linear a um raio  $r$  do centro é  $\Omega \times r$ . A distância normal ao cisalhamento à raio  $r$  é  $r \times \tan \Psi$ . Portanto, a taxa de cisalhamento a uma distância  $r$  do centro é dada por:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\Omega \times r}{r \times \tan \Psi} = \frac{\Omega}{\tan \Psi} \quad (1.31)$$

Isto significa que  $\dot{\gamma}_r$  é independente do raio  $r$  e é constante ao longo da amostra.

Para  $\Psi < 5^\circ$ ,  $\Psi \cong \tan \Psi$ , de forma que 1.31 pode ser escrita da forma:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\Omega}{\Psi} \quad (1.32)$$

A força atuando em cima de um elemento de fluido de espessura  $dr$  em cisalhamento a um raio  $r$  é dada por:

$$df = 2\pi r dr \tau_r = \frac{dJ}{r} \quad (1.33)$$

Entretanto, como  $\dot{\gamma}_r$  é constante e considerando que  $\dot{\gamma}_r = f(\tau)$ , então  $\tau_r$  também pode ser considerado como constante. Portanto, podemos integrar a equação 1.33 entre os limites de 0 à R, para obter torque total.

$$J = 2\pi\tau_r \int_0^R r^2 dr \quad (1.34)$$

Portanto, 
$$\tau_r = \frac{3J}{2\pi R^3} \quad (1.35)$$

Desta forma, como a viscosidade  $\eta_a = \frac{\tau_r}{\dot{\gamma}_r}$ , chegamos a uma expressão para a viscosidade:

$$\eta_a = \frac{3J\psi}{2\pi R^3 \Omega} \quad (1.36)$$

Pela simplicidade dos cálculos, compreende-se o motivo pelo qual desenvolveu-se este tipo de geometria.

Agora, serão apresentados os três modos de teste nos quais este reômetro opera: dinâmico, estático e transiente. Estes três modos de teste se diferem pela maneira como a deformação é aplicada à amostra.

No *modo contínuo* (*steady*), o reômetro utiliza o movimento de rotação contínua para obter uma taxa de deformação constante. A tensão resultante sofre uma variação inicial e depois se estabiliza (*steady state*). A medida é feita após a estabilização.

No *modo dinâmico*, uma deformação oscilatória é aplicada à amostra e a tensão resultante é medida. Testes dinâmicos são amplamente utilizados em polímeros fundidos porque eles permitem medir a viscosidade e a elasticidade do material simultaneamente em uma ampla faixa de frequências.

No *modo transiente*, a resposta do material em função do tempo é medida após submeter o material a uma deformação, taxa de deformação ou tensão, instantânea. Este modo de teste permite avaliar como se comporta a relaxação de tensões em materiais viscoelásticos.

A seguir os principais tipos de testes feitos nestes três modos serão apresentados.

### ➤ Modo Contínuo

Neste modo de teste, mede-se a tensão resultante ao se aplicar uma taxa de deformação constante na amostra do polímero. Na maioria dos polímeros, observa-se que estas tensões atingem um máximo, decrescendo até atingir um valor constante. Este

fenômeno é conhecido por *stress overshoot* e no momento em que a tensão medida fica constante com o tempo, diz-se que o sistema atingiu o regime permanente. Se o reômetro for suficientemente sensível para fazer medidas a baixíssimas taxas de cisalhamento, pode-se obter a viscosidade de cisalhamento zero do polímero.

Quando materiais viscoelásticos como polímeros fundidos são submetidos a uma taxa de cisalhamento, surgem tensões normais a direção de cisalhamento responsáveis por fenômenos típicos de processamento de polímeros (exemplos: inchamento do extrudado e fratura do fundido na extrusão; dobramento/ sanfonamento do parison em sopro).

Alguns reômetros possuem um transdutor capaz de medir a força normal à direção de cisalhamento durante os testes [13]. Através desta medida e utilizando a geometria cone/placa a primeira diferença de tensões normais ( $\tau_1 - \tau_2$ ), responsável pelos fenômenos descritos, pode ser calculada.

Além do relacionamento com fenômenos típicos de processamento, a possibilidade de se medir ( $\tau_1 - \tau_2$ ) também é muito útil para verificar a confiabilidade das medidas feitas para taxas de cisalhamento elevada. Isto porque, ( $\tau_1 - \tau_2$ ) é crescente com o aumento da taxa de cisalhamento e a queda do valor desta diferença de tensões para taxas de cisalhamento crescente, indica que forças inerciais estão atuando na amostra. Ou seja, que está havendo vazamento da amostra pelas laterais das placas. A partir daí, as medidas feitas não são mais corretas.

#### ➤ Modo Dinâmico

Em geral, os reômetros rotacionais controlam a frequência de oscilação, a amplitude de oscilação e a temperatura. Tipicamente, nos testes existentes, duas destas variáveis são mantidas constantes e a terceira é variada sistematicamente. Os tipos de teste existente são: varredura de deformação, varredura de frequência, varredura de temperatura e varredura de tempo. Destes, serão descritos os testes de varredura de deformação e frequência pois são estes os mais usados em polímeros fundidos.

##### a) Teste de Varredura de Deformação (*Strain Sweep Test*).

Normalmente, as propriedades reológicas de um material viscoelástico não dependem da deformação até um determinado valor  $\gamma_c$ . Acima deste valor o comportamento do material deixa de ser linear e os valores dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ), que serão definidos no próximo item, passam a decrescer.

Sendo assim, antes de efetuar qualquer medida reológica em um material, é aconselhável que se faça medida da dependência dos módulos  $G'$  e  $G''$  com a deformação. As deformações para as quais os módulos não variam (região de viscoelasticidade linear) são as que costumam ser utilizadas nos testes de varredura de frequência que serão descritos a seguir. Na figura 1.22 está apresentado o resultado de um teste de varredura de deformação para um polipropileno a 210°C.

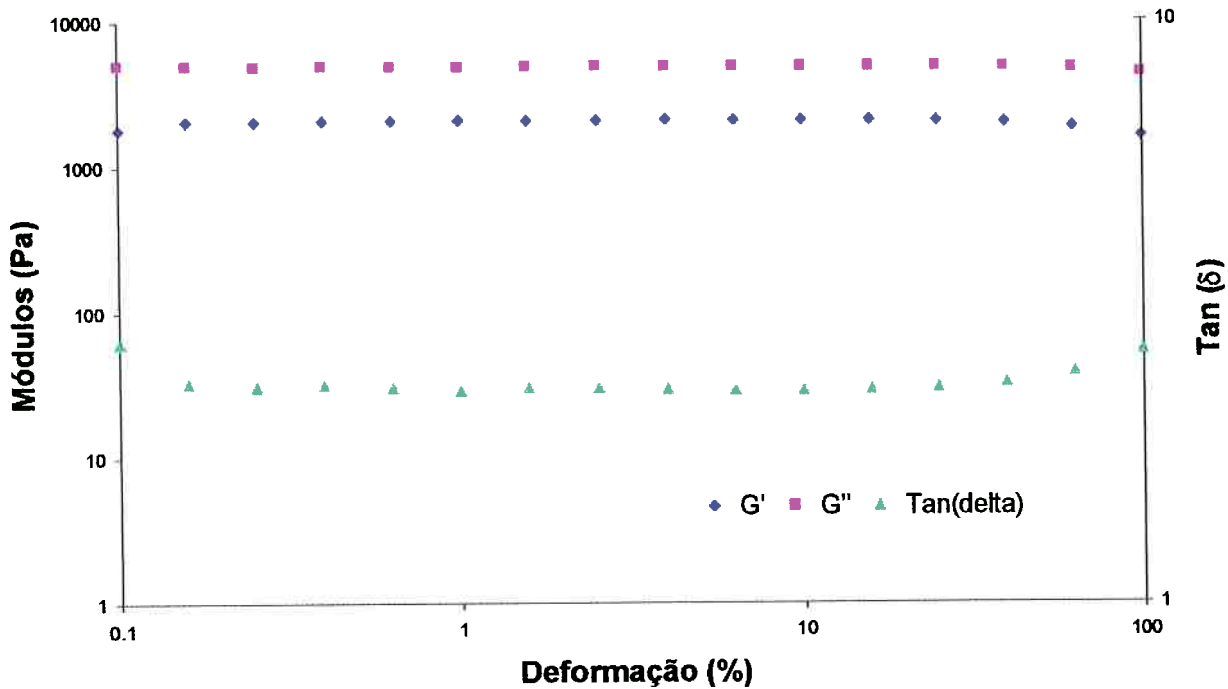


Figura 1.22 Teste de varredura de deformação do polipropileno (determinação da região linear).

#### b) Teste de Varredura de Frequência (*Dynamic Frequency Sweep Test*).

Nesse tipo de ensaio, o reômetro opera no modo dinâmico. O equipamento aplica na amostra uma taxa de cisalhamento sinusoidal de amplitude constante e frequência variável.

$$(\partial\gamma/\partial t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.37)$$

onde  $(\partial\gamma/\partial t)$  é a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ),  $\gamma_0$  é a amplitude de cisalhamento e  $\omega$  é a frequência angular de cisalhamento constante em cada faixa de tempo varrida.

A Figura 1.23 mostra a variação da frequência angular em função do tempo para este tipo de teste.



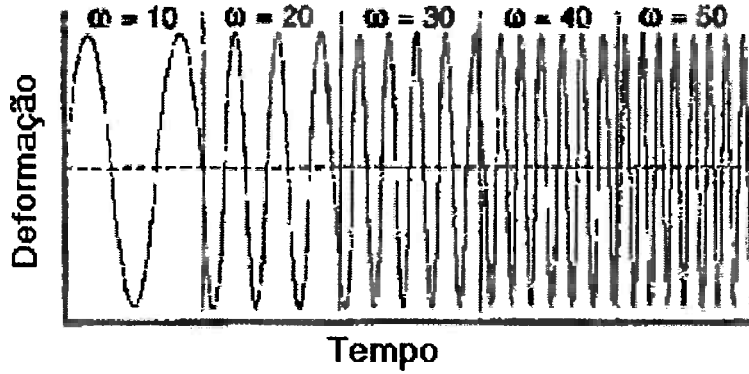


Figura 1.23 Variação da deformação em função do tempo para um teste de varredura de frequências [17].

Se a taxa de cisalhamento é pequena suficiente para se manter no regime de viscoelasticidade linear, a tensão resultante do cisalhamento é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.38)$$

onde  $\sigma_0$  é a amplitude da tensão e  $\delta$  é o ângulo de perda.

Os resultados dos ensaios de cisalhamento oscilatório são normalmente descritos com dois módulos definidos por:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (1.39)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (1.40)$$

chamados de módulos de armazenamento e de perda, onde  $\gamma_0$  é a amplitude do cisalhamento.

A tensão resultante pode portanto ser escrita como:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \quad (1.41)$$

Duas outras funções podem ser definidas:

$$\eta'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta = \frac{G''}{\omega} \quad (1.42)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta = \frac{G'}{\omega} \quad (1.43)$$

A partir dessas funções a viscosidade pode ser definida a viscosidade complexa:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (1.44)$$

Durante um teste de varredura de frequência o reômetro mede a viscosidade ( $\eta^*$ ) em função da frequência de cisalhamento. Os valores de viscosidade medidos pelo reômetro são automaticamente plotadas pelo software de controle do equipamento, em um gráfico de  $\eta^*$  (Pa.s) x frequência angular (rad/s). Terminado o ensaio, a viscosidade de cisalhamento zero do polímero para a respectiva temperatura na qual o ensaio é realizado pode ser obtida pela do ajuste dos pontos experimentais ao modelo matemático de Carreau. A figura 1.24 mostra um resultado típico de um ensaio de varredura de frequências para o PP.

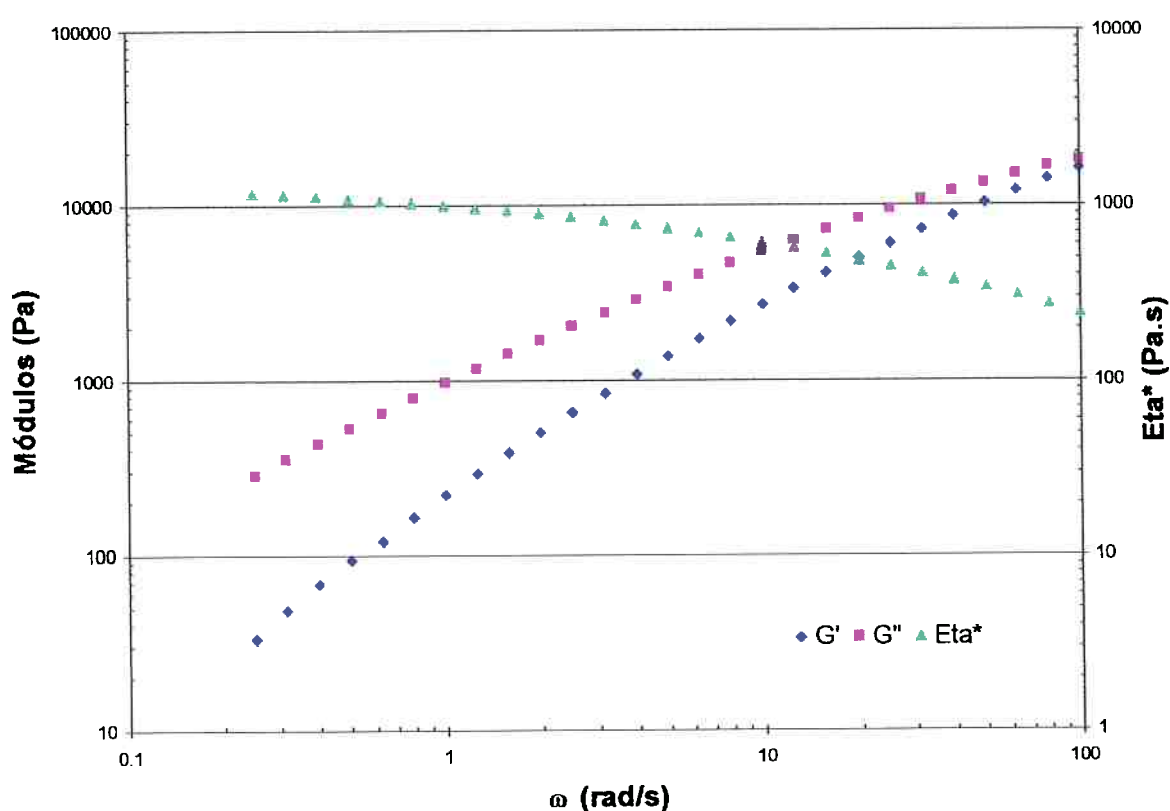


Figura 1.24.  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $\eta^*(\omega)$  para uma mostra de PP aquecida a 210°C.

### ➤ Modo Transiente

Os dois principais testes em modo transiente são: Relaxação de tensões e Teste de Fluência. Ambos estão apresentados a seguir:

### a) Teste de Fluência.

Em um teste de fluência, aplica-se uma tensão de cisalhamento ( $\sigma_0$ ) na amostra durante um determinado período e repentinamente se retira a tensão (figura 1.26). O material inverte então o sentido de deformação ( $\gamma(t)$ ) e tende a voltar para o seu estado inicial. Este fenômeno é denominado recuperação por fluência.

Para entender melhor um experimento desse tipo, é interessante que antes se introduza um modelo mecânico de comportamento análogo ao comportamento viscoelástico linear de um material. O modelo apresentado na figura (1.25) é o modelo de Maxwell que consiste de uma ligação em paralelo de vários conjuntos de molas em série com amortecedores. Nesse modelo, a força aplicada ao sistema é análoga à tensão de cisalhamento, a posição da extremidade em relação à base fixa é análoga à deformação e a velocidade com que a extremidade se move é análoga à taxa de deformação ( $\partial\gamma/\partial t$ ). Cada mola possui uma constante elástica análoga ao módulo de cisalhamento  $G_i$  e cada amortecedor possui uma resistência à fricção análoga à viscosidade  $\eta_i$ . No modelo de Maxwell aplicado a um líquido viscoelástico (ex. Polímeros fundidos) todos os amortecedores devem possuir um valor finito de resistência à fricção.

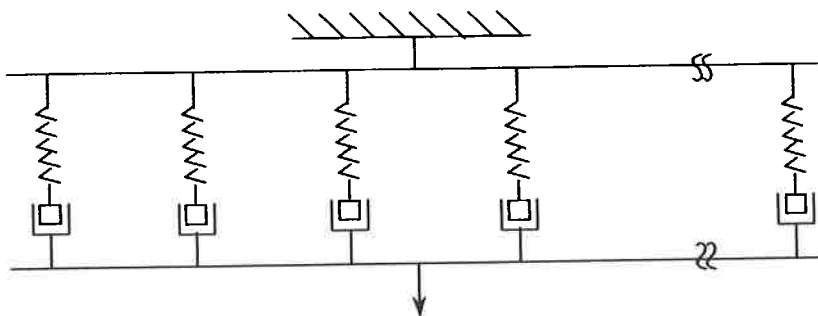


Figura 1.25. Modelo de Maxwell generalizado.

Uma característica importante dos líquidos viscoelásticos é que sob uma tensão constante, num dado momento eles atingem um estado de crescimento linear das deformações com o tempo (fluência). Esse crescimento é regido por uma viscosidade Newtoniana  $\eta_0$  e é representada no modelo pela somatória das viscosidades dos amortecedores. Concomitantemente, neste estado as molas do modelo estão esticadas a uma extensão de equilíbrio que representa um armazenamento elástico de energia que é recuperada quando a tensão é removida. A representação gráfica dos elementos chave de uma medição de fluência num líquido viscoelástico está apresentada na figura 1.26.

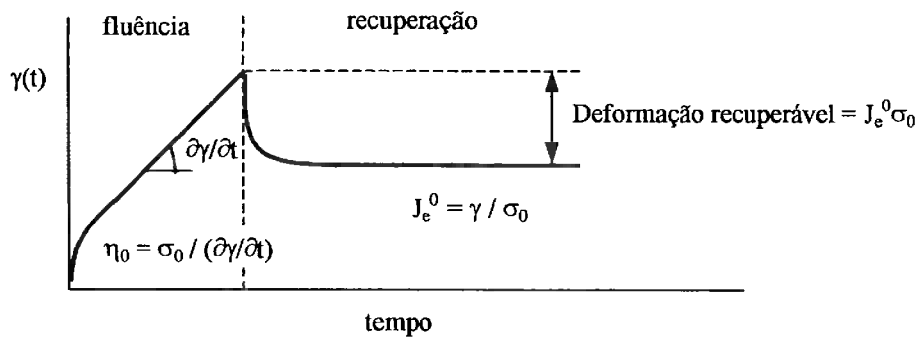


Figura 1.26. Fluência e recuperação.

Para esse material, a fluência resulta numa deformação recuperável tendendo a um valor constante  $J_e^0 \sigma_0$  somada ao escoamento viscoso dado por  $\sigma_0 t / \eta_0$ .  $J_e^0$  corresponde ao inverso do módulo de elasticidade na região de deformação linearmente crescente (denominado por alguns como compliância, do inglês - *compliance*), ou seja, é a medida da deformação elástica no fluxo permanente (*steady flow*). Após um determinado tempo anterior a  $t_2$  a deformação em função do tempo é dada por:

$$\gamma(t) = \sigma_0 (J_e^0 + t/\eta_0) \quad (1.45)$$

Assim, tanto  $J_e^0$  quanto  $\eta_0$  podem ser obtidos graficamente plotando-se  $\gamma(t)$  na região de fluência indicada na figura (1.26). Para a obtenção de  $\eta_0$  a vantagem desse método sobre os citados anteriormente está no fato dele ser mais rápido [17]. Entretanto, erros podem ocorrer se a região linear não for atingida.

#### b) Teste de Relaxação de Tensão.

O fenômeno de relaxação de tensões é visto como sendo a manifestação mais fundamental da viscoelasticidade de polímeros.

Ensaio de relaxação de tensão são caracterizados por uma rápida deformação ( $\gamma_0$ ) pré-selecionada do material, seguida da medida da tensão necessária para manter esta deformação em função do tempo (figura 1.27).

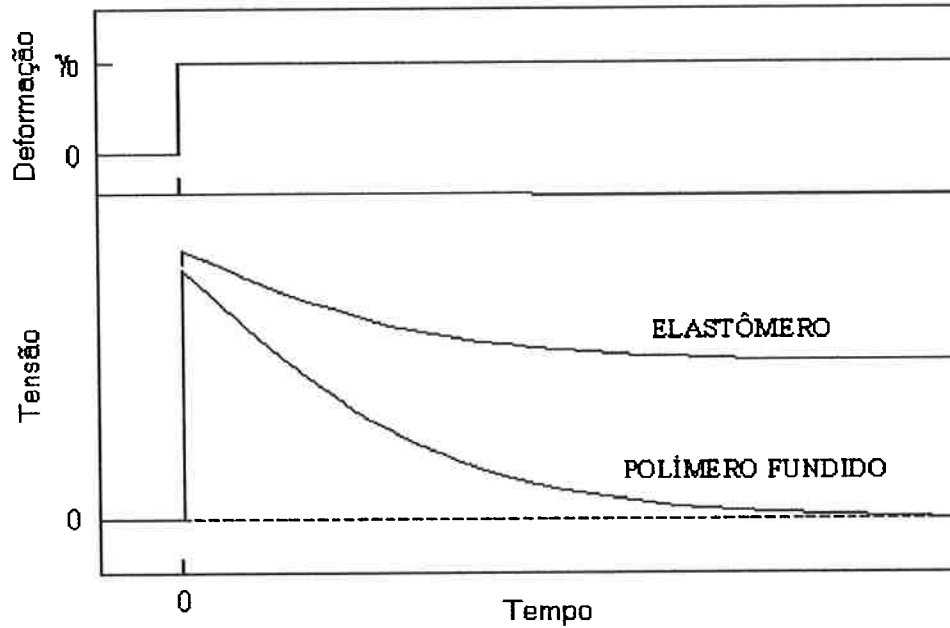


Figura 1.27 Relaxação de tensões de um polímero fundido e de um elastômero após uma repentina deformação [12].

O módulo de relaxação de tensão dado pela equação (1.46) pode então ser calculado dividindo a tensão medida em função do tempo pela deformação constante.

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G(t) \quad (1.46)$$

Para deformações suficientemente pequenas, o módulo de relaxação é uma função única, decrescente monotonicamente com o tempo. Ou seja, o módulo  $G(t)$  medido em um determinado tempo  $t$ , não vai variar com  $\gamma_0$  enquanto a deformação inicial estiver abaixo de um determinado valor crítico. Este comportamento é denominado viscoelasticidade linear.

A figura 1.27, mostra que quanto maior for o caráter elástico do material, menor é a taxa de relaxação de tensão (diminuição da tensão com o tempo). Desta forma, como o grau de elasticidade do polímero é sensível à massa molecular e à distribuição de massas moleculares, a taxa de relaxação de tensões é sensível à variação destes parâmetros.

Em polímeros polidispersos, quanto maior a massa molecular maior é a tensão requerida para aplicar a deformação  $\gamma_0$ . Desta forma, quanto maior o módulo  $G(t)$ , maior é a massa molecular do polímero. Por outro lado, a taxa de relaxação de tensão ( $dG(t)/dt$ ) varia com a distribuição de massas moleculares.

#### **1.4.6. Relações entre propriedades reológicas e estrutura para poliolefinas.**

As propriedades reológicas dos polímeros fundidos dependem fortemente das seguintes características estruturais: massa molecular, distribuição de massas moleculares e grau de ramificação [1]. Como o polipropileno é constituído essencialmente de cadeias lineares, suas propriedades reológicas dependem fundamentalmente da massa molecular e da distribuição de massas moleculares (DMM).

O interesse industrial em se relacionar propriedades reológicas com propriedades estruturais de polímeros como a DMM, se manifesta nas áreas de desenvolvimento de processo e produto, caracterização de materiais e controle de qualidade. Por exemplo, as propriedades finais de um polímero dependem da sua distribuição de massas moleculares e para controlar a DMM seria necessário medi-la continuamente de forma precisa e rápida. Ensaio reológico se constitui em um forte candidato para este fim.

##### **1.4.6.1 Variação de propriedades reológicas em função da distribuição de massas moleculares.**

Quase todos polímeros lineares podem ter sua viscosidade  $\eta_0$  relacionada à massa molecular pela relação de Mark-Houwink:

$$\eta_0 = kMw^a \quad (1.47)$$

onde  $k$  e  $a$  são constantes características de cada polímero. Para polímeros de baixa massa molecular em que os entrelaçamentos moleculares não são significativos,  $a$  é igual a 1. A partir de um determinado valor de  $Mw$  denominado massa molecular crítica  $M_c$  (ou de entrelaçamento), a constante  $a$  passa a assumir valores entre 3,4 e 3,5. Portanto, para massas moleculares superiores a  $M_c$  (figura 1.28), a viscosidade do material passa a ser muito sensível à massa molecular, caracterizando-se numa excelente alternativa para se detectar sutis diferenças de massa molecular entre resinas.

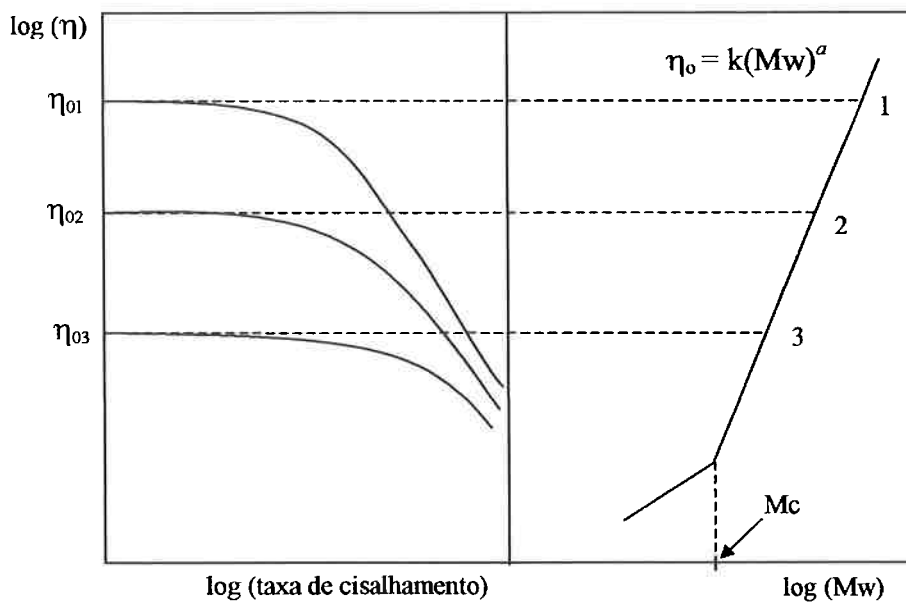


Figura 1.28. Influência da massa molecular na viscosidade de polímeros [13].

Em uma curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, nota-se que o aumento de Mw provoca um aumento na viscosidade de cisalhamento zero (patamar Newtoniano da curva):

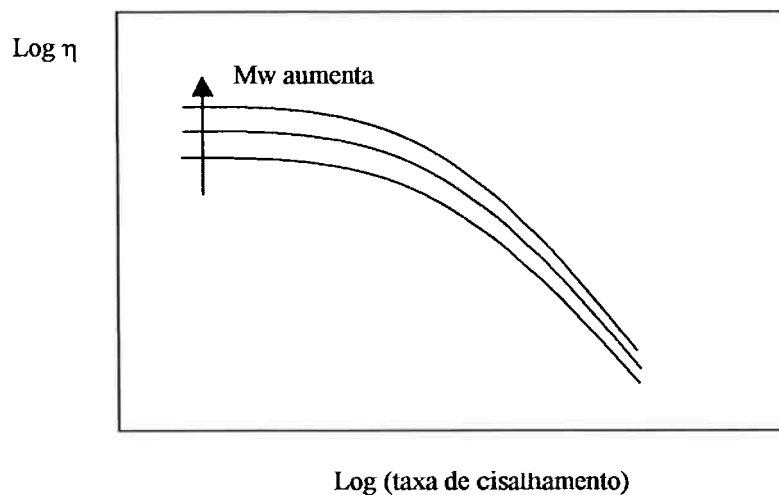


Figura 1.29. Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento, mostrando a influência de Mw na viscosidade [16].

Além de Mw, a distribuição de massas moleculares (DMM) também exerce influência no comportamento da curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Para um mesmo valor de Mw, quanto mais estreita for a DMM, maior a taxa de cisalhamento para a qual ocorre a transição entre o patamar Newtoniano e a região da lei de potências. Além disso, na região da lei de potências, nota-se que para as resinas de DMM mais

larga a viscosidade decresce mais rapidamente com o aumento da taxa de cisalhamento (comportamento mais pseudoplástico) do que para as resinas de DMM estreita.

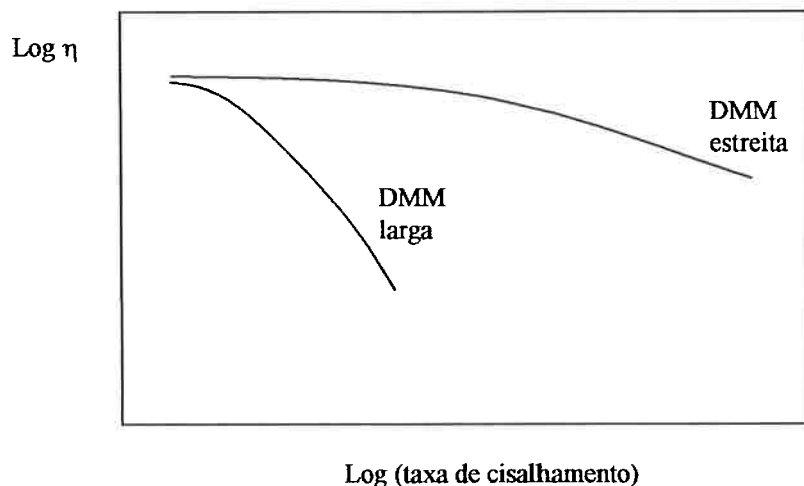


Figura 1.30. Viscosidade versus taxa de cisalhamento para dois polímeros de  $M_w$  igual e DMM diferentes [16].

Com relação às propriedades viscoelásticas, observa-se que  $G'$  e  $G''$  variam com a massa molecular e com a distribuição de massas moleculares. O parâmetro que se usa para verificar esta variação é o ponto em que a curva de  $G'$  e  $G''$  se cruzam (*crossover point*). A figura 1.31 mostra o comportamento desta variação.

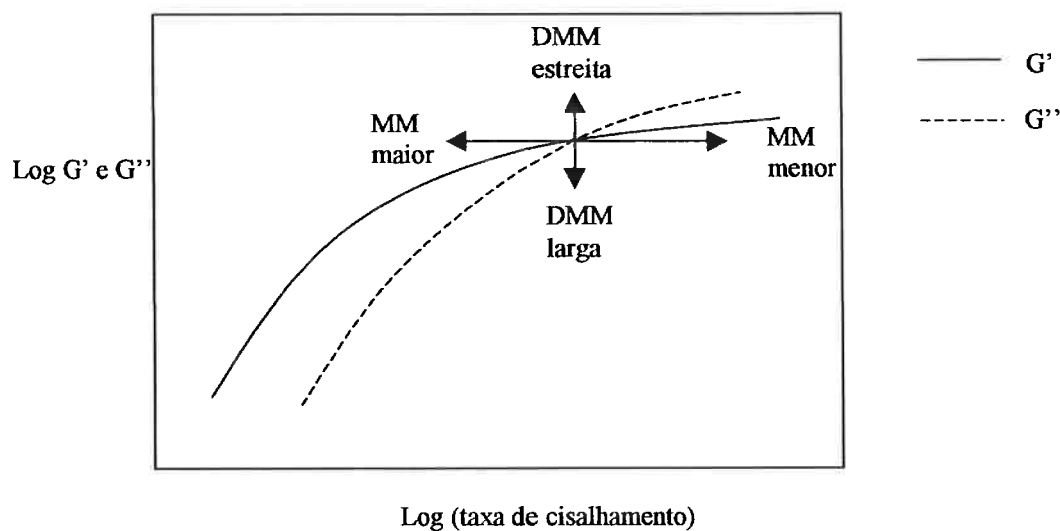


Figura 1.31. Curvas de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  para um dado polímero, indicando como o ponto em que se cruzam as curvas se cruzam varia com a massa molecular e distribuição de massas moleculares[16].



#### **1.4.6.2 Avaliação da distribuição de massas moleculares através de medidas reológicas.**

Dada a importância de se fazer a correlação entre a DMM e as propriedades reológicas de polímeros e vice-versa, muitos trabalhos foram feitos na tentativa de fazer esta correlação. Porém, devido a erros intrínsecos às técnicas de medida em solução como SEC, existe grande dificuldade em se modelar a conversão DMM – curva reológica. No caso inverso, o problema é ainda pior e está no fato de não se ter acesso completo aos dados reológicos devido a limitações instrumentais [18]. Segundo Honerkamp [19], só é possível obter a distribuição de massas moleculares a partir de curvas reológicas em polímeros com DMM muito estreita.

Apesar das dificuldades apontadas em se obter a distribuição completa de massas moleculares a partir ensaios reológicos, é possível obter medidas de polidispersidade que podem ser muito úteis. Um dos objetivos deste trabalho é fazer a comparação das diferentes formas de se inferir a polidispersidade propostas na literatura (revistos em [1]) com resultados obtidos via SEC. Shroff e Mavridis [1] examinaram cada uma destas técnicas apontando suas limitações. Estas limitações constituem-se basicamente do fato das medidas indiretas de polidispersidade sofrerem influência da massa molecular e da temperatura de medida. Os autores propuseram uma técnica capaz de medir de forma confiável a polidispersidade de polímeros através de medidas reológicas oscilatórias no regime de viscoelasticidade linear. A seguir, está apresentada uma breve revisão das técnicas utilizadas neste trabalho para medir a polidispersidade das amostras de polipropileno.

#### **1.4.6.3 Índices de polidispersão obtidos a partir de ensaios reológicos.**

O teste de Índice de Fluidez (ASTM D-1238), é uma medida reológica que a muito vem sendo utilizada na caracterização de polímeros. Este teste, mede a vazão em gramas por 10 minutos de um polímero que flui através de um orifício sob ação de uma determinada carga e sob temperatura controlada. A condição típica de teste para o PP é 230/2,16, ou seja, 230°C de temperatura e 2,16kg de carga aplicada. Dado o exposto, o teste de índice de fluidez nada mais é do que a medida de um ponto da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Conforme apresentado no item 1.4.6.1, a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento depende da distribuição de massas moleculares – quanto mais larga a distribuição de massas moleculares, mais pseudoplástico é o comportamento do polímero. Desta forma, se fizermos a medida do índice de fluidez (IF) na condição padrão e depois utilizando uma carga maior (ex. 5,0kg), teremos um valor indicativo da

viscosidade para duas taxas de cisalhamento diferentes. A partir da razão entre estas duas medidas de IF teremos um valor indicativo da pseudoplasticidade do material e conseqüentemente da distribuição de massas moleculares da amostra testada. Esta técnica é muito utilizada na indústria devido a sua praticidade e é conhecida por Razão de Viscosidades. Para o polipropileno sintetizado utilizando catalisador Ziegler-Natta, a correlação entre o índice de polidispersão ( $RV$ ) e a razão de viscosidades é dada por:

$$RV = 0,75 \times 10^a \quad (1.48)$$

onde,

$$a = \left[ \frac{IF(5)}{4IF(2,16)} \right] - 0,225 \quad (1.49)$$

As limitações desta técnica estão no fato da sensibilidade de alguns polímeros à taxa de cisalhamento se manifestar para tensões cisalhantes inferiores às impostas no teste de IF [20]. Além disso, os resultados obtidos apresentam em alguns casos uma indesejável dependência da massa molecular do polímero.

Graessley [21], desenvolveu uma teoria que relaciona a DMM de um polímero linear à curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Em seus estudos ele encontrou a seguinte relação aparentemente universal para polímeros com  $M_w > M_c$ :

$$\eta_0 \gamma_0 J_e^0 = 0,6 \pm 0,2 \quad (1.50)$$

onde,  $\eta_0$  é a viscosidade de cisalhamento zero,  $\dot{\gamma}_0$  é uma taxa de cisalhamento característica (taxa de cisalhamento para a qual  $\eta = 0,8\eta_0$ ) e  $J_e^0$  é a compliancia (definido em 1.4.5.3, pg 40).

Chida e Cancio [20], propuseram uma medida da polidispersidade derivada dos valores de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento provenientes de ensaios de reometria capilar. Foi proposto um ajuste dos valores de viscosidade e taxa de cisalhamento à equação 1.51 (conhecida como equação de Sabia [22]):

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \left(\frac{\eta}{\eta_0} - A\right) \times \ln\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)^B\right] \quad (1.51)$$

onde os valores A e B foram fixados para o polietileno como sendo  $A = 2$  e  $B = 1/3$ . Um índice de polidispersão foi então definido como:

$$R_D = \frac{3 \times 10^6}{\eta_0 \dot{\gamma}_0^s} \quad (1.52)$$

onde,  $s = 0,75$  e  $\eta_0$  é dado em Poise. Na equação 1.52,  $\dot{\gamma}_0$  depende do valor de A. Para  $A = 2$ ,  $\dot{\gamma}_0$  corresponde à taxa de cisalhamento para  $\eta = 0,31\eta_0$ . Em ensaios oscilatórios, os valores de  $\eta$  e  $\dot{\gamma}$  podem ser substituídos pela viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e a frequência ( $\omega^*$ ) respectivamente.

Seguindo o mesmo raciocínio, Lai *et al* [23] propuseram um índice de polidispersão em que os parâmetros  $\dot{\gamma}_0$  e  $\eta_0$  foram obtidos a partir do ajuste de valores de viscosidade e taxa de cisalhamento ao Modelo de Cross:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \left( \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^{1-n}} \quad (1.53)$$

O índice de polidispersão é dado por:

$$DRI = \frac{3,56 \times 10^5}{\eta_0 \dot{\gamma}_0} - 0,1 \quad (1.54)$$

Comparando a equação 1.50 com as equações 1.52 e 1.54, nota-se que  $R_D$  e  $DRI$  guardam alguma proporcionalidade com  $J_e^0$ . Como  $J_e^0$  é independente de  $M_w$  e fortemente dependente da DMM (particularmente na cauda de massas moleculares mais elevadas) [21], têm-se a justificativa para a adoção de ambos  $R_D$  e  $DRI$  como índices de polidispersão.

Zeichner e Patel [24], propuseram um índice de polidispersão derivado de ensaios de varredura de frequências na região de viscoelasticidade linear. O índice  $PI$  proposto é dado por:

$$PI = \frac{10^6 \text{ dina/cm}^2}{G_c} \quad (1.55)$$

onde  $G_c$  é o valor para o qual os módulos  $G'$  e  $G''$  se cruzam - *crossover point* (figura 1.31, item 1.4.6.1).

Harrell e Nakajima [25] propuseram um método para inferir a polidispersidade a partir dos gráficos Cole-Cole ( $G' \times G''$ ). O método reconhece o fato de que a baixas frequências o valor de  $G'$  em relação a  $G''$  é sensível à distribuição de massas moleculares.

Shroff e Mavridis [1], após revisar os métodos reométricos para avaliação da polidispersidade de polímeros, definiram os requisitos para inferir a polidispersidade a partir de ensaios reométricos:

- Habilidade para quantificar a polidispersidade;
- Habilidade de diferenciar e discriminar as contribuições das frações de alta e baixa massa molecular.
- Independência da massa molecular. A polidispersidade deve refletir a distribuição de massas moleculares sem sofrer influência da massa molecular.
- Independência da temperatura. A polidispersidade derivada de dados reológicos deve ser a mesma independente da temperatura de teste (a não ser que o material sofra alguma transformação estrutural com a mudança da temperatura).
- Acessibilidade e versatilidade. Os dados reológicos devem ser acessíveis com os instrumentos disponíveis no mercado e ser amplamente aplicável aos polímeros de interesse com o mínimo de restrições.
- Sensibilidade e robustez. O índice de polidispersão deve ser sensível o suficiente para detectar diferenças entre os materiais, porém robusto o suficiente a erros experimentais.

Procurando obedecer aos requisitos acima listados, Shroff e Mavridis [1] propuseram quatro medidas de polidispersidade: duas gerais e duas mais sensíveis à cauda de altas massas moleculares (devido à importância deste fator estrutural em vários segmentos de processamento de polímeros). A seguir serão apresentados um índice de polidispersão geral e um mais sensível à cauda de maiores massas moleculares.

O índice de polidispersão geral proposto (*PDR*) utiliza valores de  $\eta^*$  como função de  $G^*$  e não da frequência angular. São calculadas três viscosidades complexas ( $\eta_1^*$ ,  $\eta_2^*$  e  $\eta_3^*$ ) em função de três valores pré-definidos do módulo  $G^*$ .

$$PDR = \frac{\eta_1^*}{\eta_3^*} \times \frac{(\eta_1^* \cdot \eta_3^*)^{0,5}}{\eta_2^*} \quad (1.56)$$

O primeiro parâmetro da equação 1.56 é uma medida da pseudoplasticidade (ou sensibilidade à taxa de cisalhamento). A segunda é uma medida da curvatura da curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. A justificativa para este índice de polidispersão reside no fato de que quanto menor a sensibilidade à taxa de cisalhamento e maior a curvatura para viscosidade x taxa de cisalhamento, menor a polidispersão (mesmo princípio do *RV*). O valor proposto [1] para polímeros lineares é  $G_1^* = 1950 \text{ Pa}$ ;  $G_3^* = 2G_1^*$  e  $G_2^* = \sqrt{(G_1^* + G_3^*)}$ .

Finalmente, o índice de polidispersão sensível às altas massas moleculares é dado por:

$$ER = C_1 \cdot G' \Big|_{emG''_{ref}} \quad (1.57)$$

Os valores da constante  $C_1$  de  $G''_{ref}$  que apresentam boa correlação para poliolefinas lineares são 500 Pa e  $1,781 \times 10^{-3}$  [1].

A explicação para todos os índices de polidispersão baseados em valores do módulo de armazenamento  $G'$  para valores de frequência angular tendendo a zero ( $G''_{ref}$  é referente a baixas frequências angulares) podem ser justificados pelo fato da curva de  $G'$  *versus* frequência angular ( $\omega$ ) possuir o seguinte caráter assintótico<sup>6</sup>:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = \eta_0^2 J_e^0 \omega^2 \quad (1.58)$$

A equação 1.58 mostra uma relação diretamente proporcional entre  $G'$  ( $\omega$ ) para baixas frequências angulares e  $J_e^0$  (*steady state compliance*). Desta forma, é possível justificar o índice  $ER$ , uma vez que  $J_e^0$  é fortemente dependente da distribuição de massas moleculares (principalmente da cauda de pesos moleculares mais elevados) [21]. É interessante notar que os índices  $DRI$  e  $R_D$  também são proporcionais a  $J_e^0$  e portanto devem ser sensíveis à cauda de massas moleculares mais elevadas da distribuição.

---

<sup>6</sup> Mais detalhes a respeito da equação 1.58 e sua origem podem ser encontrados na referência [1].

## 2. Materiais utilizados.

Os materiais utilizados neste trabalho estão apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Materiais utilizados

Polímeros	Tecnologia de produção	IF (g/10 min)	Aplicações <sup>7</sup>
PP1	<i>Lipp</i>	20	Produção de filamentos contínuos (normais ou de alta tenacidade) para cabos, cordas etc. Altas velocidades de fiação e alta taxa de estiragem.
PP2	<i>Spheripol</i>	20	Idem PP1
PP3	<i>Lipp*</i>	20	Idem PP1
PP4	<i>Lipp**</i>	29	Produção de não-tecidos pelo processo <i>Spun-bonded</i>
PP5	<i>Spheripol</i>	27	Idem PP4

\* Produto produzido pela degradação controlada de um PP de IF = 14 g/10min

\*\* Produto produzido pela degradação controlada de um PP de IF = 3 g/10min

A escolha destes 5 polipropilenos foi feita com o intuito de verificar a diferença na distribuição de massas moleculares entre polipropilenos utilizados na produção de fibras produzidos pelos dois processos citados acima.

<sup>7</sup> Catálogo: Características e Aplicações Prolen®.

### 3. Procedimento experimental.

Neste item serão apresentados os procedimentos seguidos para todos os ensaios feitos neste trabalho.

#### 3.1. Índice de fluidez.

O teste de índice de fluidez foi feito seguindo a norma ASTM D-1238. A temperatura de teste foi de 230°C e as cargas utilizadas foram de 2,16 e 5,0kg.

#### 3.2. Reometria rotacional.

As amostras usadas para medidas reológicas foram obtidas através de prensagem a quente dos grânulos de polipropileno. Entre duas placas de aço inox polidas, colocou-se um molde vazado também de aço inox. O molde possuía 1,0mm de espessura e continha orifícios de 25mm de diâmetro. Esses orifícios foram preenchidos com os grânulos do polímero e o sistema foi então colocado em uma prensa. Na prensa, efetuou-se um pré-aquecimento durante 2 minutos sem exercer pressão para ocorrer o amolecimento do polímero e em seguida efetuou-se a prensagem durante 1 minuto sob uma carga de aproximadamente 4 ton. A temperatura de prensagem foi de 200°C. A figura 3.1 a seguir ilustra o aspecto das amostras obtidas no processo descrito acima.

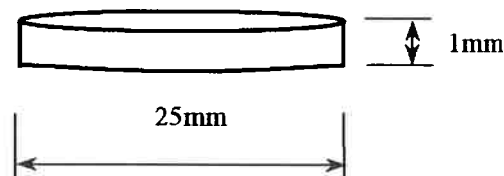


Figura 3.1. Ilustração de uma amostra para reometria

Os testes de reometria rotacional foram feitos utilizando o reômetro de deformação controlada ARES (testes de varredura de frequência) da Rheometric Scientific™. Para todos os ensaios reológicos a temperatura foi de 210°C.

Para a determinação da região de viscoelasticidade linear, foram feitas varreduras de deformação e tensão nas amostras. A faixa de deformações aplicadas foi de 0,1% até 100%. Para todas as amostras analisadas a região linear de deformação ficou aproximadamente entre 2% e 20%. Já a região linear de tensões ficou entre 30 e 100 Pa para os polipropilenos de IF = 20 g/10min e entre 5 e 20 Pa para os polipropilenos de IF = 26 e 28 g/10min.

Os ensaios de varredura dinâmica de frequência foram feitos respeitando a região de viscoelasticidade linear de cada amostra e a frequência angular foi varrida de 0,1rad/s a 100rad/s.

### 3.3. Reometria Capilar.

A configuração dos ensaios de reometria capilar foi a seguinte:

- $T = 210^{\circ}\text{C}$ ;
- Carga máxima da célula de carga = 5000N;
- Diâmetro do capilar -  $d = 1.27254 \text{ mm}$ ;
- Comprimento do capilar -  $L = 50.75682 \text{ mm}$ ;
- $L/d = 39.89$ ;

Os resultados dos testes de reometria capilar são apresentados na forma de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento sendo que a faixa de taxas de cisalhamento se situava na faixa entre 50 e 5000  $\text{s}^{-1}$ .

### 3.4. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

Os ensaios de SEC foram feitos no Centro de Caracterização CCDM (Universidade Federal de São Carlos) e lá eles calibraram as colunas com padrões de poliestireno. Portanto, os valores absolutos de  $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_z$  só valem a título de comparação. Os testes foram feitos em um cromatografo CV150 da Waters. O aparelho operava com quatro colunas de 30cm para alta temperatura contendo tamanhos de poro:  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Angstroms. Estes tamanhos de poro são capazes de detectar massas moleculares variando entre 500 e 10000000 g/mol.

A preparação das amostras foi feita seguindo os seguintes passos:

- Dissolveu-se 1g de antioxidante fenólico (nome comercial - IRGANOX 1010) em 4 litros de 1-2-4 triclorobenzeno (TCB).
- Filtrou-se o TCB em um filtro de poli(tetra fluor etileno) de 0,5 $\mu\text{m}$ .
- Pesou-se 8,0 mg da amostra de polipropileno e adicionou-se a mesma em um frasco metálico (*via*) contendo 4,0 ml do TCB filtrado.
- Colocou-se a amostra na estufa a  $140^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas (agitando de 30 em 30 min).
- Retirou-se o frasco da estufa e inseriu-se o mesmo no porta-amostras do equipamento.



- O volume de amostra injetado foi de 400 $\mu$ l, com fluxo de 1,0 ml/min numa temperatura de 140°C. O tempo de cada análise foi de 60 minutos.

## 4. Resultados e Discussão.

Neste item são apresentados os resultados obtidos em todas as análises realizadas. A discussão a respeito das diferenças entre os polipropilenos é feita à medida que cada resultado é apresentado. No final deste item, é feita a comparação entre os resultados de polidispersidade obtidos pelos diferentes métodos avaliados.

### 4.1 Cromatografia por exclusão de tamanho.

Na figura 4.1 são apresentadas as curvas de distribuição de massas moleculares para os cinco polipropilenos estudados neste trabalho.

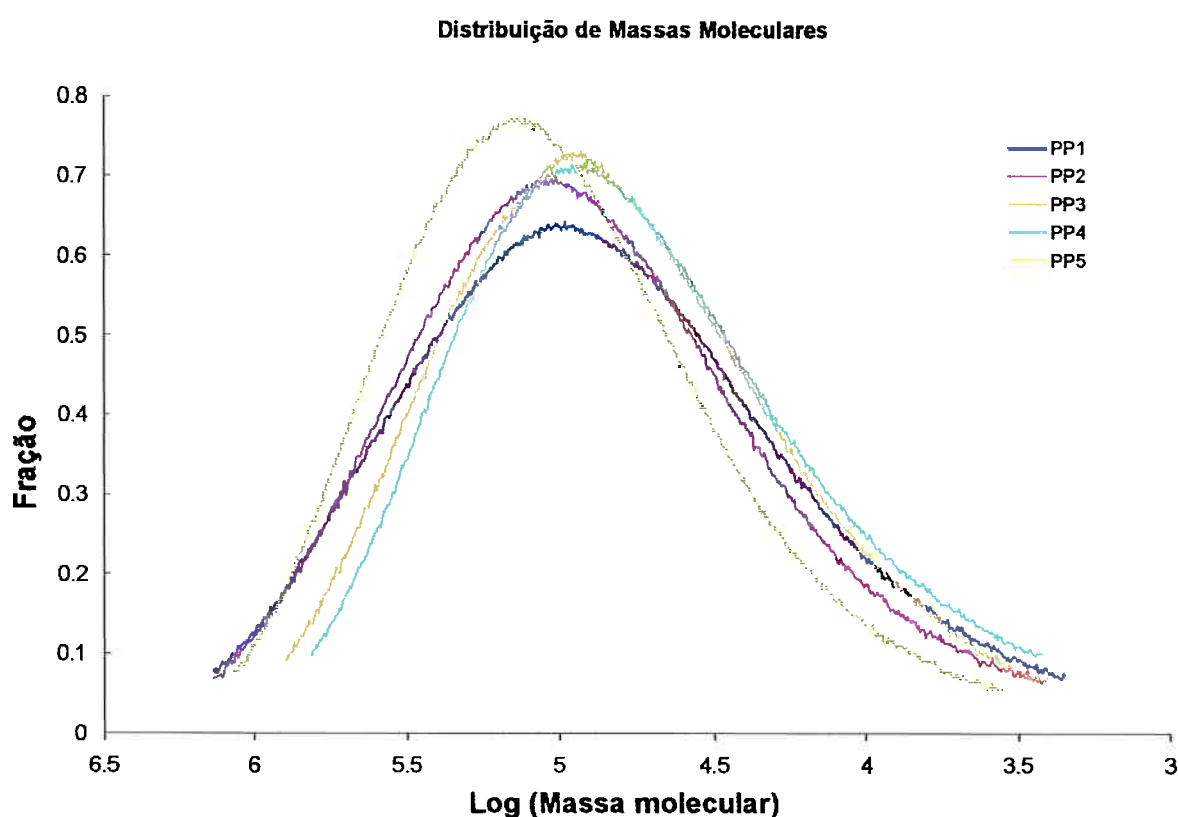


Figura 4.1. Distribuição de Massas Moleculares.

Pela análise da figura 4.1 é possível verificar que a DMM do PP1 (processo *LIPP*) é mais larga que a do PP2 (processo *Spheripol*). Os polipropilenos com fluidez aumentada pela ação de peróxidos (PP3 e PP4) aparentemente possuem distribuição mais estreita evidenciada na cauda de massas moleculares mais elevadas. Na tabela 4.1 estão apresentados os valores calculados para  $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_z$ .

Tabela 4.1.  $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$ .

Amostra	$M_n$	$M_w$	$M_z$
1 (LP)	29.837	168.431	449.898
2 (SP)	34.648	170.442	428.767
3 (LP)*	26.312	133.098	339.782
4 (LP)*	21957	114.982	284.070
5 (SP)	39.364	185.048	414.553

(LP) = tecnologia *LIPP*(SP) = tecnologia *Spheripol*

\* Polímeros com fluidez aumentada pela degradação controlada por peróxidos.

Foram calculados três índices de polidispersão a partir destes resultados:  $M_w/M_n$ ,  $M_z/M_w$  e  $M_z/M_n$ .

Tabela 4.2.  $M_w/M_n$ ,  $M_z/M_w$  e  $M_z/M_n$ .

Amostra	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$
1 (LP)	5,65	2,67
2 (SP)	4,92	2,52
3 (LP)*	5,06	2,55
4 (LP)*	5,24	2,47
5 (SP)	4,75	2,24

A discussão a respeito destes resultados será feita a medida que os resultados dos testes reológicos forem sendo apresentados.

#### 4.1 Índice de fluidez.

Os resultados obtidos nos testes de índice de fluidez e os valores de polidispersão obtidos pelo método da razão de viscosidades, estão apresentados na última coluna da tabela 4.3.

Tabela 4.3 Índices de fluidez (IF).

Amostra	IF alvo (g / 10 min) (230°C / 2,16 kg)	IF (g / 10 min) (230°C / 2,16 kg)	IF (g / 10 min) (230°C / 5,0 kg)	Razão de Viscosidade	$RV$
1 (LP)	20	19,5	91,2	4,68	6,6
2 (SP)	20	19,3	80,5	4,17	4,9
3 (LP)*	20	23,7	106,5	4,49	5,9
4 (LP)*	29	28,4	108,2	3,81	4,0
5 (SP)	28	26,0	109,6	4,22	5,0

## 4.2 Reometria rotacional no regime de viscoelasticidade linear.

No caso da reometria rotacional, foi feito o teste de varredura de frequências apresentado no item 1.4.5.3 da revisão bibliográfica. Os resultados estão apresentados a seguir.

Dos resultados obtidos em um ensaio de varredura de frequências, é possível obter vários parâmetros que podem ser correlacionados com a massa molecular e com a distribuição de massas moleculares do polímero conforme apresentado no item 1.4.6. Estes parâmetros estão mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros usados para inferir a polidispersidade e  $M_w$ .

Amostra	$\eta_0$ (Pa.s)	$G_c$ (Pa)	$\omega_c$ (ras/s)
1 (LP)	1545	16200	116
2 (SP)	1309	18390	130
3 (LP)*	878	17660	149
4 (LP)*	633	19060	182
5 (SP)	610	18290	195

A viscosidade de cisalhamento zero  $\eta_0$  foi inferida ajustando-se o modelo de Carreau aos pontos experimentais da curva de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) versus frequência angular ( $\omega$ ) (ver figura 1.24).

Sabe-se que a viscosidade de cisalhamento zero é extremamente sensível à massa molecular do polímero (como mostrado na figura 1.28). Portanto, com o intuito de verificar os resultados de Massa Molecular obtidos por SEC, confrontou-se os valores da viscosidade de cisalhamento zero, índice de fluidez (medida indireta da viscosidade para uma baixa taxa de cisalhamento) e  $M_w$ :

Tabela 4.5. Comparação dos valores de IF,  $M_w$  e  $\eta_0$ .

Amostra	IF (g / 10 min) (230°C / 2,16 kg)	$M_w$ (g/mol)	$\eta_0$ (Pa.s)
1 (LP)	19,5	168.431	1545
2 (SP)	19,3	170.442	1309
3 (LP)*	23,7	133.098	878
4 (LP)*	28,4	114.808	633
5 (SP)	26,0	185.048	610

A comparação entre os valores de  $\eta_0$ , IF e  $M_w$  obtido por SEC mostra que a viscosidade das amostras 1 a 4 aumenta com  $M_w$  (como era de se esperar - equação 1.47). O valor de  $M_w$  para a amostra 5 não está de acordo com o esperado.

Das curvas reológicas obtidas através de ensaios de varredura de frequências, calculou-se 4 índices de polidispersão propostos na literatura e descritos em 1.6.3:

- *PI* e *PDR* (índices de polidispersão geral) e
- *ER* e *DRI* (índices mais sensíveis à cauda de altas massas moleculares).

Os valores para cada um destes índices estão apresentados na tabela 4.2:

Tabela 4.6. Índices de polidispersão obtidos a partir de ensaios de varredura de frequências.

Amostra	<i>P.I.</i>	<i>PDR</i>	<i>ER</i>	<i>DRI</i>
1 (LP)	6,17	2,64	0,084	5,03
2 (SP)	5,44	2,28	0,064	3,26
3 (LP)*	5,66	2,0	0,046	3,12
4 (LP)*	5,25	1,60	0,027	1,10
5 (SP)	5,47	1,82	0,052	1,07

O índice *P.I.* foi calculado diretamente pela equação 1.55, *PDR* pela equação 1.56 ( $G_1^* = 1000$  Pa,  $G_3^* = 15000$  e  $G_2^* = 3873$  Pa), *ER* pela equação 1.57 ( $G''_{ref} = 300$  Pa) e *DRI* pela equação 1.54.

### 4.3 Reometria Capilar.

As curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento obtidas por reometria capilar estão apresentadas na figura 4.2. O ajuste dos valores de viscosidade e taxa de cisalhamento à equação de Cross (1.53) permitiu a obtenção de  $\eta_0$  e  $\dot{\gamma}_0$ . A

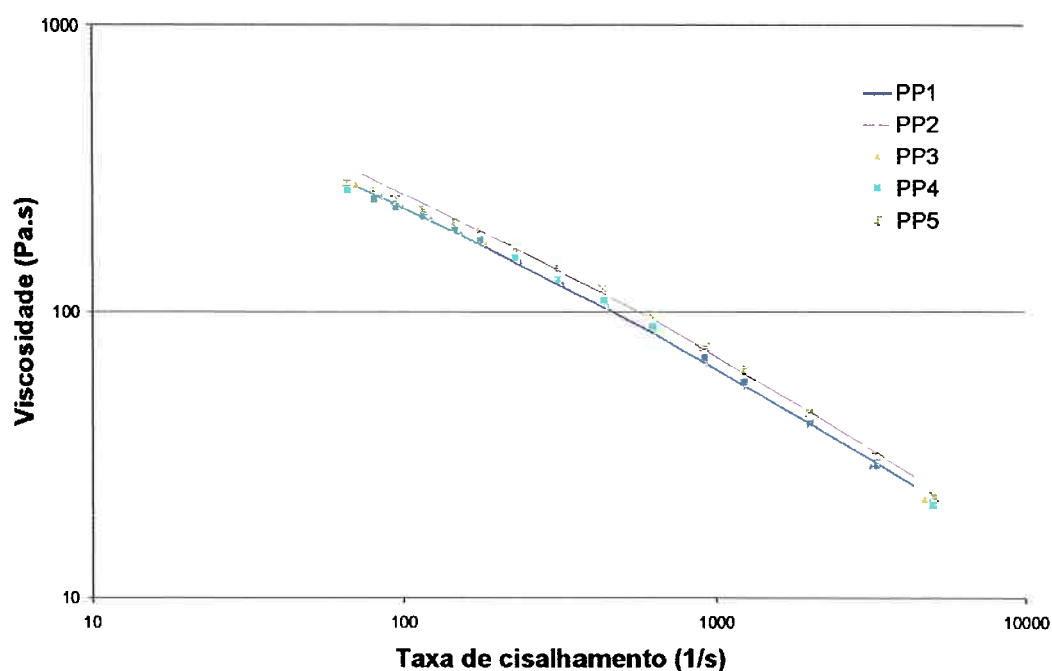


Figura 4.2 Viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento para as amostras de 1 a 5.

polidispersidade  $DRI$  foi obtida pela equação 1.54 e os valores calculados são comparados com os obtidos por reometria rotacional na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Polidispersidade obtida a partir de ensaios de reometria capilar.

Amostra	$DRI_{capilar}$	$DRI_{rotacional}$
1 (LP)	1,66	5,03
2 (SP)	1,73	3,26
3 (LP)*	1,16	3,12
4 (LP)*	0,75	1,10
5 (SP)	0,63	1,07

Com exceção da amostra 2 os valores de  $DRI$  obtidos por reometria rotacional e capilar se comportaram segundo uma mesma tendência. Adotando  $DRI = 1$  para a amostra de menor polidispersidade, é possível avaliar a sensibilidade dos índices  $DRI$ . A comparação é feita na tabela 4.8:

Tabela 4.8. Polidispersidade obtida a partir de ensaios de reometria capilar.

Amostra	$DRI_{capilar}$	$DRI_{rotacional}$
1 (LP)	2,64	4,67
2 (SP)	2,75	3,03
3 (LP)*	1,84	2,89
4 (LP)*	1,20	1,02
5 (SP)	1,00	1,00

A comparação entre os valores de  $DRI_{capilar}$  e  $DRI_{rotacional}$ , mostra que  $DRI_{rotacional}$  além de ser mais sensível que  $DRI_{capilar}$  é mais confiável pelo fato de que para taxas de cisalhamento mais elevadas, como as utilizadas em testes de reometria capilar, a equação de Cross não é capaz de inferir  $\eta_0$  e  $\dot{\gamma}_0$  com a mesma precisão que para ensaios de varredura de frequências feitos em reômetros rotacionais.

#### 4.4 Discussão final

Os índices de polidispersão medidos neste trabalho estão apresentados na tabela 4.9. A ordem das colunas foi feita de forma a colocar os índices de polidispersão geral à esquerda de  $Mw/Mn$  obtido via SEC e os mais sensíveis à cauda de maiores massas moleculares à esquerda de  $Mw/Mz$  (SEC).

Tabela 4.9. Comparação entre todos os índices de polidispersão medidos.

Amostra	$RV$	$PI$	$PDR$	$Mw/Mn$	$ER$	$DRI_{rotacional}$	$Mz/Mw$
1 (LP)	6,6	6,17	2,64	5,65	0,084	5,03	2,67
2 (SP)	4,9	5,44	2,28	4,92	0,064	3,26	2,52
3 (LP)*	5,9	5,66	2,0	5,06	0,046	3,12	2,55
4 (LP)*	4,0	5,25	1,60	5,24	0,027	1,10	2,47
5 (SP)	5,0	5,47	1,82	4,75	0,052	1,07	2,24

Para facilitar a comparação entre os resultados foi feito o mesmo procedimento do item anterior. O resultado está apresentado na tabela 4.10:

Tabela 4.9. Comparação entre todos os índices de polidispersão medidos.

Amostra	<i>RV</i>	<i>PI</i>	<i>PDR</i>	<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	<i>ER</i>	<i>DRI<sub>rotacional</sub></i>	<i>M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub></i>
1 (LP)	1,65	1,18	1,65	1,19	3,11	4,70	1,19
2 (SP)	1,23	1,04	1,43	1,04	2,37	3,05	1,13
3 (LP)*	1,48	1,08	1,25	1,07	1,70	2,92	1,14
4 (LP)*	1,00	1,00	1,00	1,10	1,00	1,03	1,10
5 (SP)	1,25	1,04	1,14	1,00	1,93	1,00	1,00

Os índices de polidispersão geral obtidos por ensaios reométricos (*RV*, *PI* e *PDR*) apresentaram uma variação semelhante com exceção das amostras 2 e 3 em que *PDR* apresentou uma variação distinta. Percebe-se que se um único valor de polidispersidade é suficiente para um determinado fim, é possível fazer a medida com um plastômetro de índice de fluidez, contanto que se comprove que para a família de materiais sendo analisada, esta técnica não sofra influência da massa molecular como já foi detectado em alguns casos [20].

Para ajudar na análise dos índices de polidispersão sensíveis à cauda de massas moleculares mais elevadas, a figura 4.3 apresenta a porção de elevadas massas moleculares da figura 4.1 em escala linear.

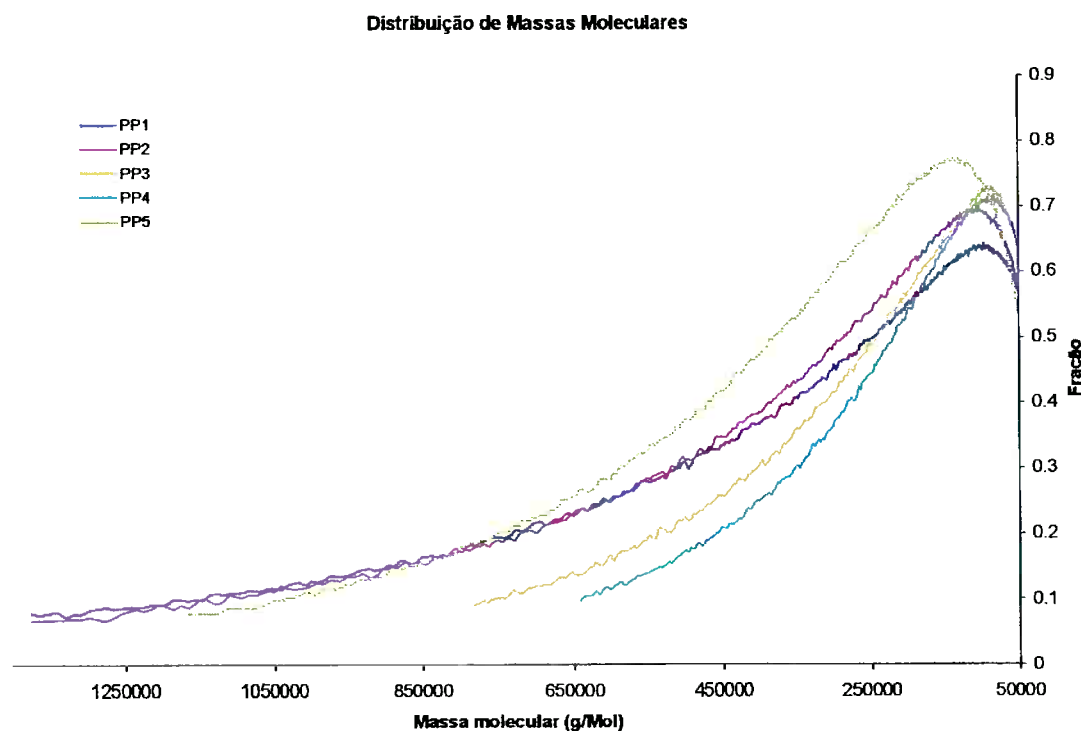


Figura 4.3. Porção de massas moleculares mais elevadas do cromatograma (escala linear).

A figura 4.3 ajuda a comprovar que ambos os índices de polidispersão sensíveis à cauda de elevadas massas moleculares apresentaram boa correlação com os valores de  $M_z/M_w$  e aparentemente uma maior sensibilidade. Para verificar qual dos índices apresentados é melhor para caracterizar a cauda de elevadas massas moleculares seria necessário repetir os ensaios de SEC para a amostra 5 uma vez que os valores de massa molecular obtidos para esta amostra não correspondem ao esperado pelos ensaios reológicos.

Infelizmente a falta de um tratamento estatístico dos dados experimentais devido ao limitado número de análises feitas, não permitiu fazer uma comparação mais criteriosa dos resultados obtidos.



## 5. Conclusões.

Neste trabalho avaliou-se os métodos reométricos para a obtenção de índices de polidispersão de polímeros. Para os cinco polipropilenos avaliados neste trabalho, todos os índices testados apresentaram variação razoavelmente semelhante sendo que dos índices de polidispersão geral *RV* e *PDR* apresentaram maior sensibilidade e dos índices de polidispersão mais sensíveis à cauda de maiores massas moleculares ambos *DRI* e *ER* apresentaram boa sensibilidade. Desta forma, no caso em que apenas índices de polidispersão são suficientes para a caracterização do polipropileno, as técnicas reométricas apresentadas neste trabalho são uma excelente alternativa à cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

## 6. Bibliografia

1. Shroff R., Mavridis H.; New Measures of Polydispersity from Rheological Data on Polymer Melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 1605-1626 (1995).
2. Lieberman R. B., LeNoir R. T.; Polypropylene Handbook; pp291
3. Mailer C., Calafut T., Polypropylene, The Definitive Users Guide and Databook, PDL (Plastics Design Library), 1995.
4. Cowie J. M. G., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Blackie Academic & Professional, Glasgow - UK, 1991.
5. Billmeyer F. W., "Textbook of Polymer Science", Wiley Interscience, 1972.
6. Thratnigg, B., *Size Exclusion Chromatography of polymers*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp. 8008-8034, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
7. Waters Division of Millipore, A Primer on GPC and how to use it to make quality resins and molded products.
8. D'amico, P., Cienfuegos, F., *Análise de polímeros por cromatografia de exclusão de tamanho*, Apostila Polibrasil, 1989.
9. Cogswell F. N.; Polymer Melt Rheology; Woodhead Publishing Limited; Cambridge, England; 1997.
10. Carreau J. P., De Kee D. C. R., Chhabra P. R.; Rheology of Polymeric Systems; Hanser Publishers; 1997.
11. Souza J. A.; Comportamento Básico de Polímeros Fundidos; Universidade Federal de São Carlos.
12. Dealy, John M.; Rheometers for Molten Plastics; Society of Plastics Engineers Technical Monograph; New York; 1982.
13. Rheometric Scientific<sup>TM</sup>, "Understanding Rheological Testing" - [www.rheosci.com](http://www.rheosci.com)
14. Brookfield D. N.; AR-28, 3-8, Brookfield Eng. Laboratories, Inc.; Stoughton; Massachusetts; 1961.
15. Navarro R. F.; Fundamentos de Reologia de Polímeros; EDUCS; Caxias do Sul; 1997.
16. Bretas R. E. S., D'Avila M. A., Reologia de Polímeros fundidos, Editora UFSCar, 2000.
17. Rheometric Scientific<sup>TM</sup>, Dynamic Stress Rheometer Instrument Manual, Publication N°902-00138, Revision D, September 1996.
18. Shroff R., Mavridis H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 299-318 (1993).
19. Honerkamp J., *Rheol. Acta*, 28, 363-371 (1989).
20. Cancio V. L., Shida M., *Polym. Eng. Sci.*, 11, 124-128 (1971).
21. Graessly W. W., *J. Chem. Phys.*, 47, 1942-1953 (1967).
22. Sabia R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 347 (1973).
23. Zeichner G. R., Patel P. D., Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Engineering, Montreal, Canada, 1981.
24. Lai, S., Plumley T. A., Butler T. I., Knight W. G., Kao C. I., *SPE ANTEC Tech Papers*, 39, 3037-3042, (1993).
25. Harrell E. R., Nakajima N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 995 (1984).

26. Giudici R., Modelagem Matemática do Processo de Modificação Química de Polímeros, Tese de Livre Docência apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.
27. Foster W. B., Molecular-weight distribution of polypropylene by dynamic mechanical analysis, Tappi Journal, 76, 9, 1993.

## 7. Agradecimentos

- Primeiramente agradeço a Deus.
- Agradeço aos professores da EPUSP por tudo que me ensinaram e especialmente à Professora Dra. Nicole Raymonde Demarquette por ter me orientado na iniciação científica e no trabalho de formatura.
- Agradeço ao Cláudio Marcondes, Yuzi Shudo, Ademir Livio, Gilfranque, Claudio Evaristo, Eduardo, Fabio, Chicão, Sergio, Mauricio, Luiz Gustavo e Patricia por terem me ajudado e me apoiado no trabalho.
- Agradeço à Polibrasil Resinas S/A pelo fornecimento das resinas e por disponibilizar seu laboratório para a realização dos testes.
- Agradeço a meu pai por sempre estar disposto a me ajudar nos problemas técnicos e à minha mãe por compreender a minha ausência nos inúmeros finais de semana em que não votei para casa por causa do TF.
- Agradeço às minhas irmãs, em especial à Regina por ter lavado e secado minhas roupas nos últimos cinco anos (pelo menos eu lavo mais louça do que ela...).
- Agradeço à 3ª turma de Engenharia de Materiais da EPUSP que apesar de algumas dificuldades, conseguiu finalizar o quinto ano unida e solidária.
- Agradeço à Iris por me dar paz nos momentos em que mais precisei.
- Agradeço ao CMR...