

Atilio Minotto Neto

**Uma Solução Computacional para a
Determinação da Massa Molar de Polímeros
Lineares por Reologia Analítica**

Caxias do Sul

2024

Atilio Minotto Neto

Uma Solução Computacional para a Determinação da Massa Molar de Polímeros Lineares por Reologia Analítica

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Universidade de Caxias do Sul – UCS

Orientador: Cláudio Antônio Perottoni

Coorientador: Otávio Bianchi

Caxias do Sul

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M666s Minotto Neto, Atilio

Uma solução computacional para a determinação da massa molar de polímeros lineares por reologia analítica [recurso eletrônico] / Atilio Minotto Neto. – 2024.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2024.

Orientação: Cláudio Antônio Perottoni.

Coorientação: Otávio Bianchi.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Polímeros. 2. Reologia. 3. Viscoelasticidade. I. Perottoni, Cláudio Antônio, orient. II. Bianchi, Otávio, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.7

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Atilio Minotto Neto

Uma Solução Computacional para a Determinação da Massa Molar de Polímeros Lineares por Reologia Analítica

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 14 de junho de 2024.

Banca Examinadora:

Carlos Henrique Scuracchio
Universidade Federal de São Carlos

Rudinei Fiorio
Maastricht University

André Luis Martinotto
Universidade de Caxias do Sul

Guilherme Holsbach Costa
Universidade de Caxias do Sul

À Pitica. Para sempre no meu coração.

Agradecimentos

Aos meus pais, por acreditarem que a educação deveria ser a minha primeira escolha.

À Cris, por ter me tornado uma pessoa melhor e me incentivar todos os dias a evoluir.

A todos os amigos e familiares que, de alguma forma, me apoiaram e me ajudaram.

Ao professor Cláudio, pela orientação e pela paciência, sem as quais este trabalho não seria realizado.

Aos professores Otávio, Leonardo e Janete pelos ensinamentos.

Aos professores da banca pelas contribuições ao longo do meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da UCS.

À UFRGS e à UFSCar.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

*“Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A mágica presença das estrelas!”
Mario Quintana*

Trabalhos gerados a partir desta tese

Artigo científico

Atilio Minotto Neto, Otávio Bianchi, Leonardo Bresciani Canto, Janete Eunice Zorzi, and Cláudio Antônio Perottoni. 2024. PolyWeight: A free and open-source program for determination of molecular weight distribution of linear polymers. *Computer Physics Communications* 300, (2024), 109160. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2024.109160>.

Registro de programa de computador

Atilio Minotto Neto, Cláudio Antônio Perottoni. PolyWeight. 2023. Patente: Programa de Computador. Número do registro: BR512024001067-0. Data de registro: 31/07/2023. Título: "PolyWeight". Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Resumo

A determinação da distribuição de massa molar (MWD) é crucial no campo da ciência e engenharia de polímeros. Embora técnicas convencionais como GPC sejam amplamente utilizadas, existe potencial para o desenvolvimento de métodos alternativos baseados em reologia analítica. Este trabalho apresenta o PolyWeight, um *software* Python com uma interface gráfica de usuário (GUI) que oferece duas abordagens distintas para determinação de MWD: um método analítico baseado em uma relação analítica (modelo GAR) e um método baseado em um modelo paramétrico (modelo GEX). Utilizando os módulos dinâmicos, os usuários podem calcular a MWD, bem como as massas molares médias M_n , M_w e M_z . A funcionalidade do PolyWeight é validada empregando dados sintéticos, enquanto os limites de aplicação do *software* são explorados com dados extraídos da literatura. Para esse caso são ressaltadas algumas limitações do modelo GAR tal como implementado devido à utilização de uma função *kernel* simplificada e pelo próprio cálculo do espectro de relaxação. Por outro lado, o modelo GEX apresenta excelente concordância. A utilização de dados de reometria de poliestireno obtidos entre 170°C e 230°C permite avaliar as condições experimentais que devem ser empregadas na análise deste polímero. Observa-se que a temperatura de ensaio tem uma influência menor na determinação de M_n , porém influencia diretamente em M_w e M_z . Constata-se também que a utilização de uma curva mestre é ideal para essa aplicação desde que a temperatura de referência seja inferior a 200°C, no entanto é possível obter boas estimativas com as curvas isotermas dos módulos dinâmicos em temperaturas selecionadas.

Palavras-chaves: Distribuição de massa molar; Polímeros; Reologia; Viscoelasticidade; Python; Interface gráfica do usuário.

Abstract

Molecular weight distribution (MWD) determination is crucial in the field of polymer science and engineering. Although conventional techniques such as GPC have been widely employed, there is potential for the development of alternative methods based on analytical rheology. This work introduces PolyWeight, a Python software with a graphical user interface (GUI) that offers two distinct approaches for determining MWD: an analytical relation-based method (GAR model) and a parametric model-based method (GEX model). By utilizing dynamic moduli, users can calculate the MWD as well as the molecular weight averages such as M_n , M_w and M_z . The functionality of PolyWeight is validated using synthetic data, while the application limits of the software are explored with data extracted from the literature. In this case, some limitations of the GAR model as implemented are highlighted due to the use of a simplified kernel function and the calculation of the relaxation spectrum itself. On the other hand, the GEX model presents excellent agreement. The use of polystyrene rheometry data obtained between 170°C and 230°C allows evaluating the experimental conditions that should be used in the analysis of this polymer. It is observed that the test temperature has a minor influence on the determination of M_n , but directly influences M_w and M_z . It can also be seen that the use of a mastercurve is ideal for this application as long as the reference temperature is less than 200°C, however it is possible to obtain good estimates with the isotherm curves of the dynamic moduli in selected temperatures as well.

Key-words: Molecular weight distribution; Polymer; Rheology; Viscoelasticity; Python software; Graphical user interface.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplo: mero e macromolécula de PE	22
Figura 2 – Exemplo: tipos de cadeias poliméricas	23
Figura 3 – Exemplo: unidades de repetição e seus respectivos polímeros	23
Figura 4 – Exemplo: propriedades de um polímero em função da massa molar	24
Figura 5 – Exemplo: MWD e massas molares médias	26
Figura 6 – Representação dos elementos da SEC	28
Figura 7 – Representação de fluxo da cromatografia de exclusão por tamanho	28
Figura 8 – Exemplo: ensaio de fluência e relaxação em materiais	30
Figura 9 – Conformações de uma cadeia polimérica	32
Figura 10 – Estágios do módulo de relaxação em um polímero fundido	34
Figura 11 – Estágios dos módulos dinâmicos em um polímero fundido	35
Figura 12 – Exemplo: construção de uma curva mestre com $T_{ref} = 200^{\circ}\text{C}$	37
Figura 13 – Tubo hipotético ao redor da macromolécula	38
Figura 14 – Processos de relaxação presentes no espectro	39
Figura 15 – Interface gráfica do programa PolyWeight	48
Figura 16 – Janelas de funções	51
Figura 17 – Configurações do modelo GAR	53
Figura 18 – Janela de configurações do modelo GEX	55
Figura 19 – MWD's de acordo com o PolyWeight para os dados sintéticos: (a) dataset1, (b) dataset2 e (c) dataset3	61
Figura 20 – Análise do peso relativo no ajuste multiobjetivo	62
Figura 21 – MWD's de acordo com o PolyWeight para os dados da literatura	63
Figura 22 – Módulos dinâmicos de acordo com o modelo GEX	63
Figura 23 – Espectro de relaxação calculado no modelo GEX	65
Figura 24 – MWD de acordo com o PolyWeight utilizando espectro GEX	65
Figura 25 – M_n de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.	69
Figura 26 – Ajuste linear de M_n para PS280	70
Figura 27 – M_w de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.	71
Figura 28 – M_z de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.	72
Figura 29 – M_w/M_n de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.	73
Figura 30 – Soma dos desvios quadráticos: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.	74
Figura 31 – MWD's de acordo com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.	75
Figura 32 – PS192: Módulos dinâmicos ajustados com o PolyWeight para T e $T_{ref} =$ 180°C utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.	76

Figura 33 – PS280: Módulos dinâmicos ajustados com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.	77
Figura 34 – PS350: Módulos dinâmicos ajustados com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.	78
Figura 35 – Comparação de MWD's obtidas com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.	79

Lista de tabelas

Tabela 1 – Exemplos de índices de polidispersão característicos	26
Tabela 2 – Amostras de PS Sigma-Aldrich	58
Tabela 3 – Dados sintéticos: massas molares médias	62
Tabela 4 – Dados da literatura: massas molares médias	63
Tabela 5 – Resultados de GPC para os polímeros em <i>pellets</i>	67
Tabela 6 – PS192: Resultados de GPC após reometria em temperatura T	67
Tabela 7 – PS280: Resultados de GPC após reometria em temperatura T	67
Tabela 8 – PS350: Resultados de GPC após reometria em temperatura T	68
Tabela 9 – Dados experimentais: massas molares médias para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$	76

Lista de abreviaturas e siglas

SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i>
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
MWD	<i>Molecular Weight Distribution</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
GUI	<i>Graphical User Interface</i>
PS	Poliestireno
SAOS	<i>Small-Amplitude Oscillatory Shear</i>
NLREG	<i>Non Linear REGularization</i>
WLF	Williams-Landell-Ferry
GAR	<i>Generalized Analytical Relation</i>
GEX	<i>Generalized Exponential</i>
RTS	<i>Relaxation Time Spectrum</i>
BSW	Baumgaertel-Schausberger-Winter
PS192	PS Sigma-Aldrich cód. 430102 com $M_w \approx 192.000\text{g mol}^{-1}$
PS280	PS Sigma-Aldrich cód. 182427 com $M_w \approx 280.000\text{g mol}^{-1}$
PS350	PS Sigma-Aldrich cód. 441147 com $M_w \approx 350.000\text{g mol}^{-1}$

Lista de símbolos

N	Número de macromoléculas com uma determinada massa
M	Massa molar
\overline{M}_n	Massa molar numérica média
\overline{M}_w	Massa molar ponderal média
\overline{M}_z	Massa molar z -média
\overline{M}_v	Massa molar viscosimétrica média
η	Viscosidade intrínseca
$\alpha_{[\eta]}, K_{[\eta]}$	Parâmetros da equação de Mark-Houwink-Sakurada
t	Tempo
$G(t)$	Módulo de relaxação
σ	Tensão
σ_0	Amplitude de tensão
γ	Deformação
γ_0	Amplitude de deformação
S	Entropia
k_B	Constante de Boltzmann
Ω	Número de possíveis conformações de uma cadeia polimérica
De	Número de Deborah
λ_T	Tempo característico de relaxação de um material
ω	Frequência angular
$G'(\omega)$	Módulo de armazenamento
$G''(\omega)$	Módulo de perda
δ	Ângulo de perda ou ângulo de fase

$\tan \delta$	Fator de perda
τ	Tempo de relaxação
$h(\tau)$	Espectro de relaxação
$h_{rept}(\tau)$	Espectro de relaxação referente aos processos de reptação
τ_{Rouse}	Tempos de relaxação dos modos Rouse
$h_{Rouse}(\tau)$	Espectro de relaxação referente aos processos Rouse
k	Fator de escala na relação entre tempo de relaxação e massa molar
k_R	Fator de escala na relação entre tempos de relaxação dos processos Rouse e massa molar
α	Fator de potência na relação entre tempo de relaxação e massa molar
T	Temperatura
T_{ref}	Temperatura de referência para a equação de Williams-Landell-Ferry
α_T	Fator de deslocamento dado pela equação de Williams-Landell-Ferry
c_1, c_2	Constantes dependentes do polímero na equação de Williams-Landell-Ferry
$w(M)$	Distribuição de massa molar
G_N^0	Módulo de platô
M_e	Massa molar entre emaranhamentos
β	Parâmetro específico do modelo de reptação
$F(t, M)$	Função <i>kernel</i> de relaxação de uma cadeia polimérica de massa M
M_0	Massa molar do monômero
$G(t)$	Módulo de relaxação dos modos Rouse
$F_{Rouse}(t, M)$	Função de relaxação Rouse de uma cadeia polimérica de massa M
m	Massa molar normalizada
w_{GEX}	Função exponencial generalizada
Γ	Função gama
a, b, m_0	Parâmetros ajustáveis de uma distribuição GEX

λ	Vetor de tempos generalizado do modelo de Maxwell
$f(t, \lambda)$	Modos de Maxwell
$h_f(t, \lambda)$	Função de relaxação
$h_{BSW}(\tau)$	Função de relaxação BSW
n	Parâmetro da função de relaxação BSW
ρ	Densidade do polímero
R	Constante universal dos gases
τ_e	Tempo de relaxação referente à massa M_e
M_c	Massa molar crítica
x	Conjunto de parâmetros $\{a, b, m_0\}$ da função multiobjetivo
$F(x)$	Função multiobjetivo
$F_1(x)$	Função objetivo referente ao módulo de armazenamento
$F_2(x)$	Função objetivo referente ao módulo de perda
μ	Peso relativo referente ao ajuste do módulo de perda
w_{LN}	Distribuição log-normal
σ_{LN}	Desvio padrão de uma distribuição log-normal
M_{LN}	Média de uma distribuição log-normal
p_{GEX}	Conjunto de parâmetros da distribuição GEX
p_{LN}	Conjunto de parâmetros da distribuição log-normal
p_{rept}	Conjunto de parâmetros do modelo de reptação

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivo Geral	20
1.2	Objetivos Específicos	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Conceitos básicos de polímeros	21
2.2	Massa molar de polímeros	22
2.2.1	Massas molares médias	23
2.2.2	Distribuição de massa molar	25
2.3	Determinação da massa molar	26
2.3.1	Cromatografia por exclusão de tamanho	27
2.4	Reologia e viscoelasticidade	29
2.4.1	Viscoelasticidade de polímeros	31
2.4.2	Caracterização do comportamento viscoelástico linear	33
2.4.3	Modelos moleculares e mecanismos de relaxação	37
2.4.4	Determinação de massa molar por reologia analítica	40
2.4.4.1	Relação analítica generalizada	41
2.4.4.2	Distribuição exponencial generalizada	42
2.4.4.3	Modos Rouse	45
3	POLYWEIGHT	47
3.1	Interface gráfica e recursos compartilhados	47
3.2	Implementação computacional do modelo GAR	51
3.2.1	Configurações do modelo GAR	52
3.3	Modelo GEX e ajuste multiobjetivo	52
3.3.1	Configurações do modelo GEX	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	Dados sintéticos	57
4.2	Dados da literatura	58
4.3	Dados experimentais	58
4.3.1	Moldagem por injeção	58
4.3.2	Reometria	59
4.3.3	Cromatografia por exclusão de tamanho	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60

5.1	Dados sintéticos	60
5.2	Dados da literatura	62
5.3	Dados experimentais	65
5.3.1	Resultados de GPC	66
5.3.2	Resultados obtidos com o PolyWeight	66
6	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICES	87
	APÊNDICE A – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	88
	APÊNDICE B – MANUAL DO USUÁRIO	113

1 Introdução

O conhecimento das dimensões das cadeias poliméricas é uma das questões centrais da ciência e engenharia de polímeros. A determinação da massa molar e da distribuição estatística das cadeias permite prever inúmeras propriedades físico-químicas e reológicas (SPERLING, 2005). Várias relações foram propostas entre massa molar e propriedades do polímero, incluindo temperatura de transição vítrea, viscosidade, comportamento reológico e características ópticas (CANEVAROLO, 2002). Algumas dessas propriedades determinam as condições de processamento, enquanto outras definem as aplicações potenciais de um polímero específico.

A cromatografia de exclusão de tamanho (SEC, do inglês *size exclusion chromatography*), particularmente a cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *gel permeation chromatography*), é a técnica experimental convencional para determinar a distribuição de massa molar (MWD, do inglês *molecular weight distribution*). Este método consiste em passar uma solução polimérica diluída por um conjunto de colunas, de modo que as cadeias poliméricas são separadas por tamanho com base em diferentes tempos de eluição (CANEVAROLO, 2002). Apesar de seu uso generalizado, o GPC encontra desafios específicos, como a exigência de uma curva de calibração (muitas vezes obtida usando um polímero diferente daquele que está sendo analisado), a variação dos resultados com as condições experimentais, os custos associados (MEAD, 1994), e especialmente a impossibilidade de se analisar polímeros insolúveis (ou difíceis de solubilizar) como o politetrafluoroetileno (PTFE) (MEAD, 1994; WASSERMAN, 1995; WU, 1988). As técnicas cromatográficas também encontram dificuldades na análise de polímeros com massas molares muito elevadas (acima de 10^6 g mol^{-1}). Apesar dos avanços nessas técnicas ao longo dos anos, a determinação da MWD para polímeros com ultra-alta massa molar ainda é um tópico de interesse (IANNIELLO et al., 2023).

Métodos alternativos baseados em reologia analítica foram desenvolvidos para enfrentar esses desafios (WU, 1985; TUMINELLO, 1986). Esses métodos visam extrair detalhes sobre a estrutura molecular de um polímero a partir de sua resposta viscoelástica (SHANBHAG, 2012). Além de evitar a necessidade de dissolver o polímero, a vantagem de usar a reologia é a sua maior sensibilidade à porção de alta massa molar da MWD em comparação com o GPC (DEALY; READ; LARSON, 2018).

Independentemente das diversas opções apresentadas na literatura para o cálculo do MWD, alguns problemas podem ser apontados. Em primeiro lugar, existe um desacordo entre as diferentes referências no que diz respeito à notação matemática e à metodologia da solução. Há uma diferença nas figuras de mérito utilizadas pelos autores que aplicam o mesmo método e na simbologia dos parâmetros e seus valores. O usuário pode utilizar soluções pagas

(como o *software* IRIS (POH et al., 2022)) ou programas desenvolvidos e comercializados por fabricantes de equipamentos (como o pacote TRIOS da TA Instruments). Esses *softwares*, no entanto, tendem a ser caros (e geralmente vinculado à compra de algum equipamento) e são implementados em formato de “caixa preta”. Outra opção é realizar a implementação computacional do zero, o que pode representar uma grande dificuldade ao tentar reproduzir resultados já publicados.

Este trabalho fornece uma base matemática para o problema de determinação da massa molar de polímeros por reologia analítica. O Capítulo 2 introduz conceitos relacionados à massa molar, viscoelasticidade e os mecanismos de relaxação das cadeias poliméricas. É abordada a ligação entre a reologia de um polímero e sua massa molar, explanando a fundamentação matemática necessária para o entendimento do problema e das análises oriundas da reologia analítica. Este trabalho também estabelece uma base computacional para essas análises. O PolyWeight é um programa gratuito e de código aberto que traz dois métodos de resolução: um método baseado em uma relação analítica e outro baseado em um modelo paramétrico, permitindo ao usuário comparar os resultados de duas análises distintas (feitas no *software* com esses dois métodos) para o mesmo conjunto de dados em uma interface gráfica de usuário (GUI, do inglês *graphical user interface*) com uma variedade de opções de controle. O Capítulo 3 apresenta o PolyWeight, sua interface e detalhes relativos à sua implementação e suas funcionalidades.

Como forma de validar a implementação computacional, algumas análises são realizadas. O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados, enquanto o Capítulo 5 examina os resultados obtidos. Os modelos moleculares utilizados — mais especificamente os modelos Rouse e de reptação — são capazes de descrever adequadamente o comportamento de relaxação dos polímeros em questão, no entanto, discrepâncias são observadas nos limites da janela de frequências dos dados de reometria, suscitando uma discussão mais ampla sobre as condições experimentais. São evidenciadas questões e problemas que a literatura pregressa não responde. Por exemplo, qual faixa de temperaturas deve ser adotada para a reometria, para a composição da curva mestre e qual deve ser o critério na escolha da temperatura de referência neste último caso. A avaliação desses resultados indica alguns parâmetros a se seguir conforme a análise requerida; caso o usuário deseje obter os valores das massas molares médias, obter a distribuição de massa molar ou apenas diferenciar os polímeros conforme suas massas. Este trabalho aponta para a formulação não apenas de hipóteses, mas também de novas perguntas que podem alimentar pesquisas futuras. As conclusões são sintetizadas no Capítulo 6 em conjunto com algumas perspectivas e ideias para trabalhos futuros.

1.1 Objetivo Geral

Contribuir para a compreensão e o avanço da ciência dos polímeros estabelecendo uma solução computacional para o problema da determinação da massa molar de polímeros por reologia analítica. Explorar essa solução avaliando as condições experimentais como a faixa de temperaturas empregada na reometria, a utilização de curva mestre e sua temperatura de referência e parâmetros necessários para aplicação dessa metodologia.

1.2 Objetivos Específicos

- Disponibilizar um *software* gratuito e funcional para a determinação de massa molar de polímeros lineares amorfos com diferentes métodos baseados em reologia analítica;
- Explorar os limites de aplicação dos métodos implementados no PolyWeight através de análises de dados sintéticos, dados extraídos da literatura e dados obtidos experimentalmente;
- Correlacionar os resultados com a fundamentação teórica abordada no que diz respeito aos mecanismos de relaxação evidenciados pelas análises reométricas;
- Avaliar a influência das temperaturas utilizadas na reometria e na composição das curvas mestras para a determinação da massa molar por reologia analítica;
- Comparar a utilização de curvas mestras e isotermas na determinação das massas molares médias, da distribuição de massa molar e na diferenciação entre polímeros com massas diferentes;
- Identificar questões relevantes para análises futuras no que diz respeito ao ajuste dos modelos moleculares e mecanismos de relaxação, aos parâmetros e às condições experimentais para a determinação da massa molar por reologia analítica.

2 Fundamentação teórica

A compreensão do problema aqui abordado passa pelo conhecimento de conceitos fundamentais de polímeros, viscoelasticidade e comportamento reológico. Neste capítulo são apresentados alguns conteúdos teóricos que embasam este trabalho envolvendo massa molar e sua distribuição, métodos de determinação direta e através de problemas inversos, acompanhados das devidas referências.

2.1 Conceitos básicos de polímeros

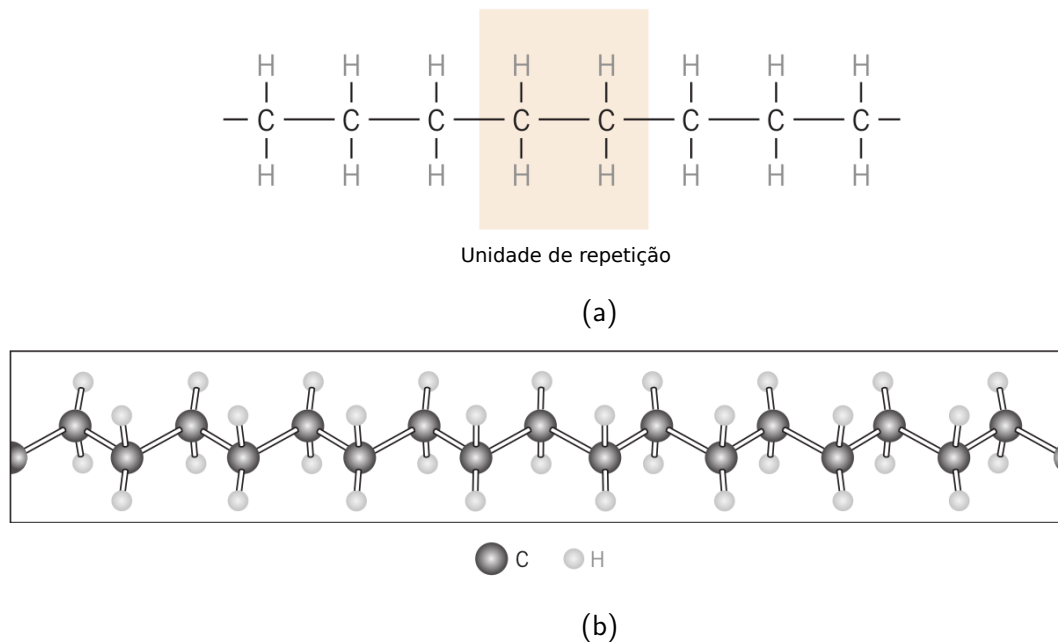
A definição de polímero pode ser explicada a partir do próprio nome, derivado das palavras em grego *poli* (muitas) e *mero* (unidades de repetição). Moléculas menores, que, quando sozinhas são denominadas de monômeros (apenas uma unidade de repetição), combinam-se por meio de um processo chamado polimerização¹, tornando-se então unidades de repetição (da ordem de milhares a dezenas de milhares) unidas por ligações covalentes, formando uma estrutura maior chamada de macromolécula: a cadeia polimérica. Portanto, um conjunto de macromoléculas constitui um polímero (CANEVAROLO, 2002).

Callister Jr e Rethwisch (2020) utilizam como exemplo o hidrocarboneto etileno (C_2H_4), que à temperatura e pressão ambiente é um gás. No processo de polimerização, o monômero etileno se torna uma unidade de repetição (mero) em uma estrutura maior (cadeia polimérica), como representado na Figura 1a. Uma ilustração mais realista da cadeia de polietileno (PE — um polímero sólido) é mostrada na Figura 1b, onde é possível observar a ocorrência de ângulos próximos a 109° entre as ligações (estas com distância aproximada de 0,154 nm).

Conforme sugere Canevarolo (2002), os polímeros podem ser classificados a partir de sua estrutura química — isto é, o tipo de monômero — o número médio de unidades de repetição por cadeia e do tipo de ligação covalente. Dentre as grandes classes, destacam-se:

- Plásticos: São materiais poliméricos sólidos quando em estado de produto final, cujas cadeias possuem alta massa molar (conceito que será abordado na próxima seção). Podem ser termoplásticos ou termorrígidos (também chamados de termofixos). Os termoplásticos podem sofrer transformações físicas (podem ser amolecidos, moldados e reutilizados) em determinadas condições de pressão e temperatura e se solidificar em outras condições. Os termoplásticos geralmente possuem cadeias lineares (exemplo do polietileno de alta densidade — PEAD) ou cadeias ramificadas (exemplo do polietileno de baixa densidade — PEBD), tal qual ilustrado na Figura 2. Outros exemplos de monômeros de termoplásticos

¹ Segundo Canevarolo (2002), polimerização é a reação ou o conjunto de reações em que moléculas mais simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar.



Fonte: Callister Jr e Rethwisch (2020); adaptado pelo autor (2024)

Figura 1 – Exemplo: mero e macromolécula de PE

podem ser vistos na Figura 3. Os termorrígidos, por sua vez, são polímeros que passam por uma transformação química e formam ligações cruzadas (também chamadas de reticulações), como ilustrado na Figura 2. Após este processo, tornam-se rígidos, infusíveis e insolúveis. Exemplos incluem baquelite e resina epóxi;

- Borrachas: Pode se referir a elastômeros naturais ou sintéticos. São polímeros que possuem capacidade de se deformar a pelo menos o dobro de seu comprimento original repetidamente à temperatura ambiente, retornando ao seu estado original após a retirada do esforço. Através de um processo conhecido como vulcanização, são formadas reticulações entre as cadeias, conforme mostrado na Figura 2, obtendo-se a borracha vulcanizada;
- Fibras: São termoplásticos cujas cadeias poliméricas são orientadas e satisfazem determinadas condições geométricas (CANEVAROLO, 2002).

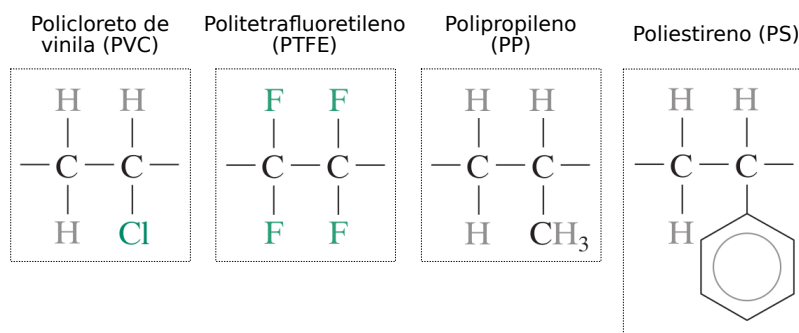
2.2 Massa molar de polímeros

De maneira ideal as cadeias poliméricas crescem independentemente umas das outras no processo de polimerização, até que, em um dado momento, ocorra o término da reação, também de forma independente. Isso resulta em cadeias com diferentes comprimentos que variam em torno de uma média (CANEVAROLO, 2002).



Fonte: Callister Jr e Rethwisch (2020); adaptado pelo autor (2024)

Figura 2 – Exemplo: tipos de cadeias poliméricas



Fonte: Callister Jr e Rethwisch (2020); adaptado pelo autor (2024)

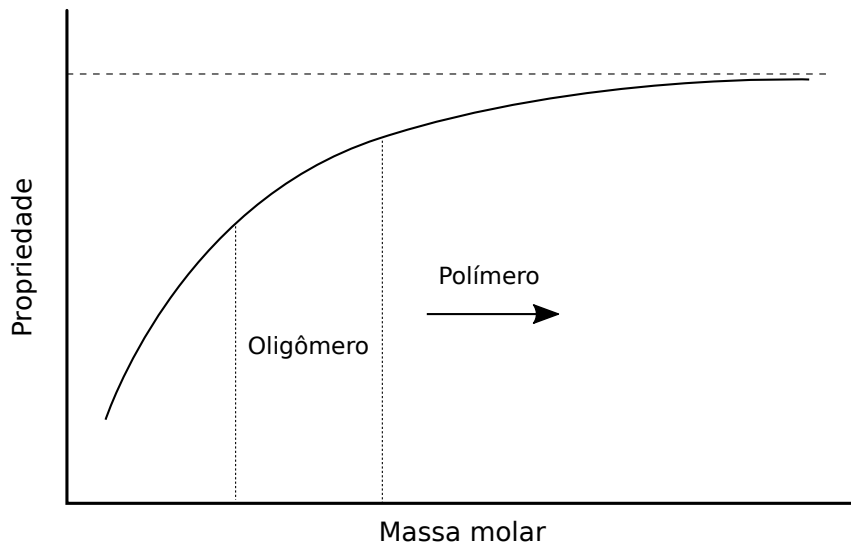
Figura 3 – Exemplo: unidades de repetição e seus respectivos polímeros

Uma das formas de se analisar essas dimensões é através da massa molar e sua distribuição. Os polímeros têm alta massa molar como característica, geralmente entre 25.000 e 1.000.000 g mol^{-1} — para massas inferiores o termo “oligômero” é utilizado (SPERLING, 2005).

Sperling (2005) aponta que o conhecimento da massa molar e da distribuição de massa molar de um polímero aliado à compreensão da conformação das cadeias torna possível a previsão de diversas propriedades físico-químicas e reológicas. Canevarolo (2002) apresenta diversas relações entre a massa molar e propriedades como a temperatura de transição vítrea, viscosidade, comportamento óptico, entre outras. A Figura 4 retrata de maneira geral como essas propriedades são alteradas em função de uma variação na massa molar com um comportamento assintótico. Essas propriedades são importantes tanto para o processamento dos polímeros quanto para sua aplicação final.

2.2.1 Massas molares médias

A natureza de um polímero consiste em uma distribuição de valores: o número de cadeias poliméricas (ou sua fração em relação ao todo) e suas respectivas massas. Essa natureza, ressalta Canevarolo (2002), permite que cálculos estatísticos de diferentes médias possam ser



Fonte: Canevarolo (2002); adaptado pelo autor (2024)

Figura 4 – Exemplo: propriedades de um polímero em função da massa molar

realizados com o propósito de representar numericamente a massa molar da amostra polimérica. Dentre as médias mais conhecidas e utilizadas destacam-se:

- Massa molar numérica média (\overline{M}_n)

É dada pela razão entre a massa total do sistema polimérico pelo número total de moléculas:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i/M_i)}, \quad (2.1)$$

em que N_i é o número de moléculas com a massa M_i . De forma alternativa, a massa molar numérica média pode ser calculada utilizando-se a relação entre a massa w_i de uma fração com massa M_i . Neste caso evidencia-se a influência do número de moléculas para o cálculo, de forma que um maior número de moléculas de baixa massa molar faz com a média diminua;

- Massa molar ponderal média (\overline{M}_w)

Ao passo que as mesmas variáveis são utilizadas em seu cálculo, a massa molar ponderal média se diferencia da anterior por apresentar um peso maior para a massa molar de cada fração:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}. \quad (2.2)$$

Aqui as frações de massa molar mais alta têm um peso maior no cálculo;

- Massa molar z -média (\overline{M}_z)

No caso da massa molar z -média, acrescenta-se uma ponderação adicional à massa molar, ressaltando ainda mais a influência da parcela de massa molar mais elevada no cálculo:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}, \quad (2.3)$$

- Massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v)

A massa molar viscosimétrica média parte do princípio que a massa molar será diretamente proporcional à viscosidade de uma solução polimérica; ou seja, quanto maior a massa molar de um polímero, maior será a viscosidade da solução envolvendo esse polímero. Desta forma, a média é dada por:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha_{[\eta]}}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha_{[\eta]}}, \quad (2.4)$$

em que $\alpha_{[\eta]}$ é um parâmetro da equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, com a massa molar viscosimétrica média:

$$[\eta] = K_{[\eta]} (\overline{M}_v)_{[\eta]}^{\alpha}, \quad (2.5)$$

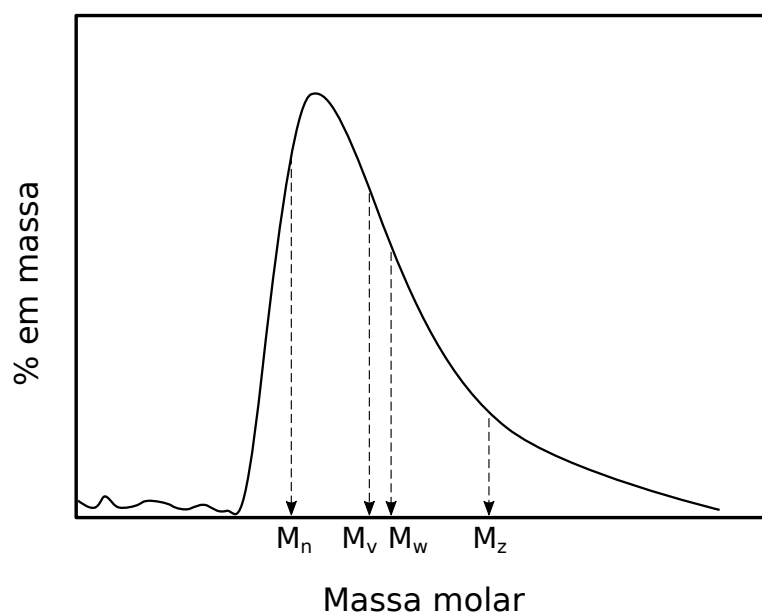
na qual $\alpha_{[\eta]}$ e $K_{[\eta]}$ são constantes e dependem do par polímero-solvente a uma determinada temperatura (CANEVAROLO, 2002).

2.2.2 Distribuição de massa molar

A essência estatística do processo de polimerização enquanto reação química dependente de diversos fatores (concentração de monômeros, temperatura, pressão, etc) faz com que sejam formadas moléculas (cadeias poliméricas) de diferentes tamanhos (BRETAS, 2005). Essa distribuição de tamanhos caracteriza uma distribuição contínua de massas molares, representada na Figura 5, englobando as médias já citadas. Sobre as médias, é possível observar que há uma sequência no que diz respeito à magnitude dos seus valores: $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$.

Conforme Canevarolo (2002), um importante aspecto da curva de distribuição é a sua largura, comumente caracterizada pela razão $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ que é conhecida como (índice de) polidispersividade ou polidispersão. Este índice — sempre maior ou igual a 1 — apresenta valores característicos para diferentes tipos de polimerização e para diferentes tipos de terminação da reação. Sperling (2005) coloca que uma terminação por desproporcionamento resulta em um índice de polidispersividade em torno de 2, enquanto uma terminação por combinação produz um índice em torno de 1,5. Alguns exemplos de polidispersões características para algumas classes de polímeros podem ser vistos na Tabela 1.

Sperling (2005) aponta ainda que o formato da curva de distribuição é influenciado por diversos fatores: a presença de ramificações, por exemplo, pode ocasionar alargamento da curva. O aparecimento de mais de um pico na distribuição também é um efeito comum, principalmente nos casos de misturas poliméricas com materiais de diferentes massas molares.



Fonte: Canevarolo (2002); adaptado pelo autor (2024)

Figura 5 – Exemplo: MWD e massas molares médias

Classe de polímeros	Polidispersão
Polímeros vivos (polimerização aniônica)	1,01 – 1,05
Polímeros de condensação	2
Polímeros de adição	2 a 5 – 3,0
Polímeros de coordenação	8 – 30
Polímeros ramificados	10 – 50

Fonte: Canevarolo (2002)

Tabela 1 – Exemplos de índices de polidispersão característicos

2.3 Determinação da massa molar

A quantificação da massa molar de uma amostra polimérica está atrelada às condições e aos procedimentos experimentais a que essa amostra é submetida. A determinação da massa molar numérica média, por exemplo, pode ser feita através da análise de fins de cadeia, na qual são observados conjuntos de átomos remanescentes do processo de síntese nas pontas das cadeias utilizando-se técnicas como o infravermelho. Este método, no entanto, é limitado a amostras com massas molares inferiores a $25.000 \text{ g mol}^{-1}$, visto que para massas molares maiores, a concentração desses grupos terminais é pequena (SPERLING, 2005).

Há alternativas baseadas em propriedades coligativas para a determinação de \overline{M}_n , como a osmometria, a ebulliometria e a crioscopia. Na ebulliometria é medida a temperatura de ebulição de um solvente na presença de um soluto, enquanto a crioscopia avalia a redução da temperatura de fusão de um solvente na presença de um soluto, de modo que em ambos

os casos é feita a extrapolação para concentração igual a zero. Na osmometria avalia-se a pressão osmótica, uma força que aparece quando um solvente puro é posto em contato com uma solução através de uma membrana. A pressão osmótica desloca moléculas do solvente para a solução visando o equilíbrio do sistema (CANEVAROLO, 2002).

A massa molar ponderal média, \overline{M}_w , pode ser determinada através de técnicas como espalhamento de luz e ultracentrifugação. No espalhamento de luz o tamanho das moléculas e sua concentração são relacionados com a intensidade de luz espalhada em um dado ângulo a partir da equação de Debye. Na ultracentrifugação a solução polimérica é centrifugada por períodos de tempo longos a rotações baixas com o propósito de se fazer uma sedimentação equilibrada, de modo que as moléculas maiores deslocam-se para o fundo ao passo que as menores se encaminham para a superfície (CANEVAROLO, 2002). Esta última também pode ser utilizada na determinação da massa molar z -média, \overline{M}_z .

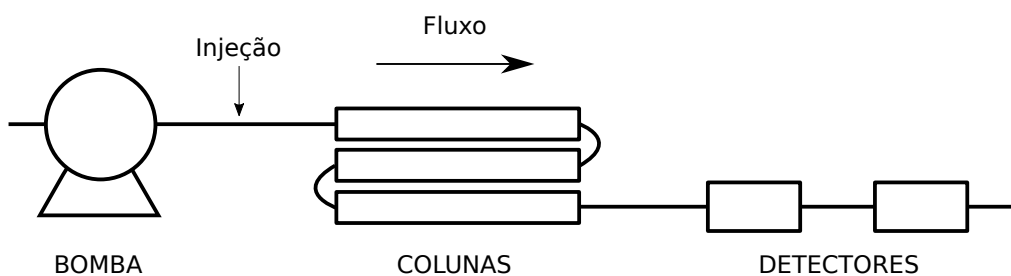
A ligação entre a viscosidade e a massa molar viscosimétrica média, \overline{M}_v , fica evidente na relação de Mark-Houwink-Sakurada, expressa na Equação 2.5. Na viscosimetria é feita a comparação entre o tempo de escoamento de um solvente puro e de uma solução polimérica, de forma que é possível observar nesta última uma viscosidade maior e, portanto, um maior tempo de eluição.

2.3.1 Cromatografia por exclusão de tamanho

A cromatografia por exclusão de tamanho é mais conhecida pelas siglas SEC (do inglês, *size exclusion chromatography*) e GPC (do inglês, *gel permeation chromatography*, um tipo de SEC). Canevarolo et al. (2004) define a SEC como um método de análise quantitativa com o qual é possível determinar toda a curva de distribuição de massas molares de uma amostra polimérica e, conseqüentemente, todas as médias já citadas. Por esse fato, a SEC é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de polímeros.

Essa técnica baseia-se no princípio do fracionamento, também chamado por Sperling (2005) de princípio da exclusão por tamanho. A Figura 6 mostra uma representação dos principais elementos que compõem um equipamento de SEC.

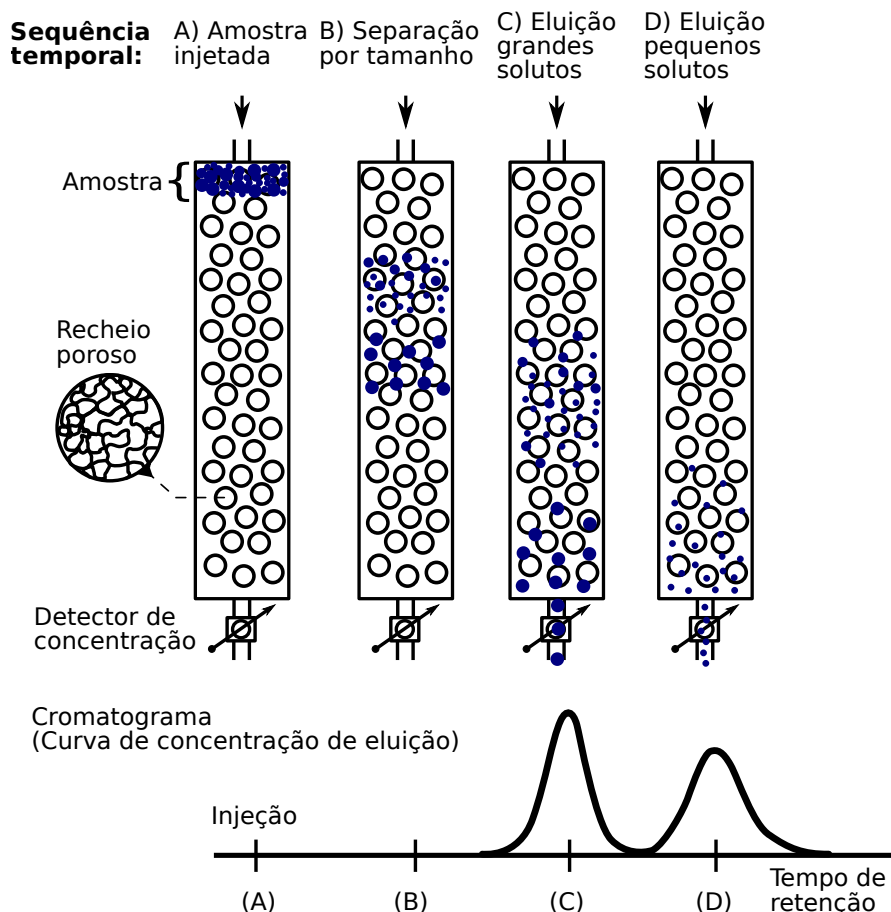
Uma solução polimérica é bombeada através de um conjunto de colunas recheadas com um gel poroso composto de esferas de polímero reticulado (geralmente poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno). Conforme representado na Figura 7, as moléculas podem ou não penetrar nos poros: cadeias maiores não penetram nos poros e chegam antes aos detectores, ao passo que moléculas menores irão percorrer um caminho maior e mais demorado para chegar ao mesmo destino (CANEVAROLO et al., 2004). Tendo em vista que o fluxo de bombeamento e a porosidade do recheio das colunas (da ordem de $5 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$) são conhecidos, a técnica permite quantificar o número de cadeias separando-as pelo tamanho em função do tempo de eluição. Os detectores mais comuns são baseados no índice de refração e



Fonte: Canevarolo et al. (2004); adaptado pelo autor (2024)

Figura 6 – Representação dos elementos da SEC

o refratômetro de ultravioleta.



Fonte: Sperling (2005), adaptado pelo autor (2024)

Figura 7 – Representação de fluxo da cromatografia de exclusão por tamanho

Por ser um método relativo, a SEC requer uma curva de calibração. Essa curva é obtida através da análise de padrões conhecidos, normalmente de amostras de poliestireno (PS) com dois a quatro padrões obtidas por polimerização aniônica e com baixa dispersividade, tendo massas molares — aferidas via espalhamento de luz — entre 500 e $2.000.000 \text{ g mol}^{-1}$

(CANEVAROLO et al., 2004). Para polímeros diferentes do PS é necessário realizar uma conversão da curva de calibração, uma função já presente em equipamentos mais recentes.

Algumas ressalvas quanto à SEC podem ser observadas:

- Este método é limitado a polímeros solúveis. Wu (1985), por exemplo, cita a impraticabilidade da SEC em fluoropolímeros como o politetrafluoretileno (PTFE);
- Mead (1994) aponta que pode haver insensibilidade às altas massas molares devido à limitação física no tamanho dos poros do recheio das colunas em comparação às cadeias poliméricas maiores, que na prática são as mais importantes para o comportamento reológico;
- A necessidade de uma curva de calibração levanta dois pontos: i) a necessidade de comparação com um padrão conhecido, este que pode variar de uma análise para outra; ii) a comparação com padrões de PS pode levar a erros em análises de outros polímeros, mesmo com a conversão da curva de calibração.

2.4 Reologia e viscoelasticidade

A ciência que envolve o estudo da deformação e fluxo da matéria recebe o nome de reologia. Seu objetivo é correlacionar as medições das propriedades físico-químicas do material em análise por meio da aplicação de tensões e/ou deformações.

“*O quanto eu preciso aprender sobre reologia?*” inquire Morrison (2001) em seu capítulo introdutório. A resposta para a pergunta da autora é subjetiva, porém passa pelo conhecimento de conceitos, teorias e modelos que possam descrever o comportamento reológico dos materiais que se deseja estudar.

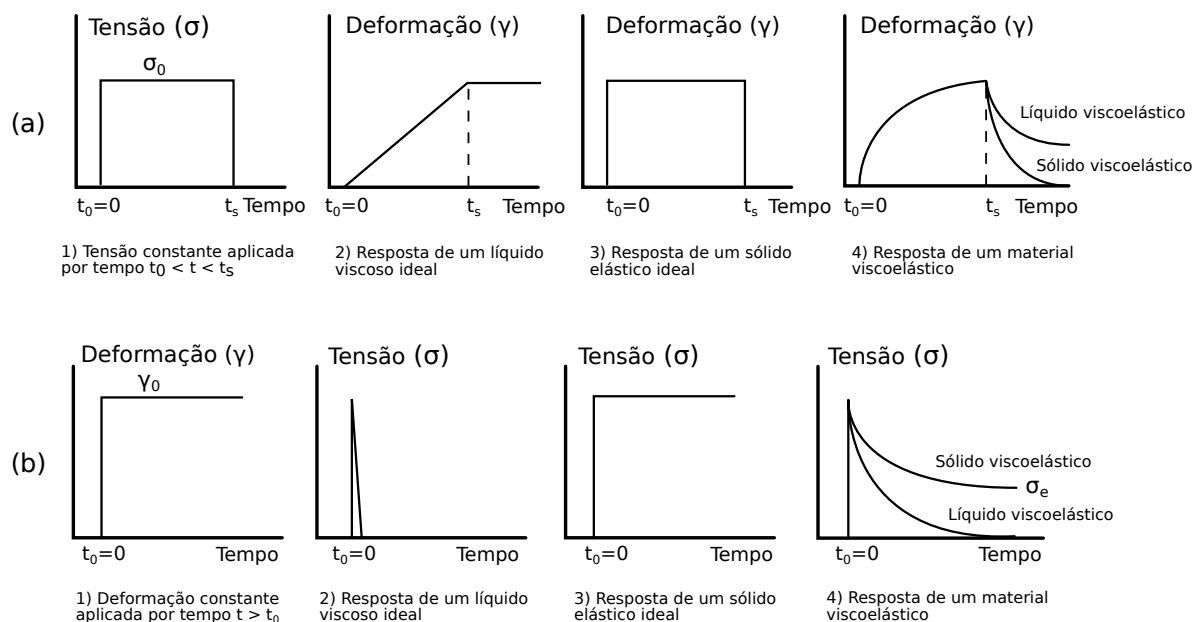
Em casos ideais, fluidos viscosos se comportam conforme a Lei de Newton da viscosidade para uma dada relação tensão-deformação, de tal modo que podem ter seu comportamento representado a partir de um modelo de amortecedor (pistão com fluido) (CANEVAROLO, 2002). A tensão, dada por $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$, é diretamente proporcional à taxa de variação da deformação γ , ponderada pela viscosidade η . O parâmetro $\frac{d\gamma}{dt}$, conforme explica Canevarolo (2002), indica a influência do tempo na resposta de um polímero à deformação, enquanto a viscosidade está relacionada ao atrito entre moléculas durante essa solitação, de modo que η aumenta de maneira proporcional à ocorrência de atrito.

Sólidos elásticos ideais podem ser analisados sob a ótica da Lei de Hooke (modelo de uma mola ideal), na qual a tensão é dada por $\sigma = E\gamma$. Ou seja, a tensão σ é diretamente proporcional à deformação γ aplicada, tendo o módulo elástico da mola (E) como constante de proporcionalidade. A energia necessária para causar deformação às ligações entre átomos determina o módulo E , de tal modo que, quanto mais rígido o material, maior o valor do módulo elástico (CANEVAROLO, 2002).

Mas e quando esses materiais não apresentam o comportamento ideal? Sob determinadas condições, fluidos newtonianos podem apresentar comportamento viscoelástico; por outro lado, sólidos podem apresentar comportamento não-linear.

Para explicar o conceito de viscoelasticidade, Malkin (1994) resume as duas respostas gerais de um corpo à ação de forças externas: i) armazenamento de energia em forma de potencial elástico, e ii) perda irreversível desse trabalho por dissipação de calor. Os materiais viscoelásticos, a exemplo dos polímeros, encontram-se em uma situação intermediária. Malkin (1994) descreve a viscoelasticidade como uma combinação (ou superposição) de propriedades características de líquidos e sólidos, e, portanto, inclui as duas componentes (potencial elástico e perdas por dissipação de calor). Deste modo, a modelagem de uma grande parcela dos materiais reais passa pela compreensão do comportamento reológico relacionado à viscoelasticidade.

Macosko (1994) relata que o comportamento viscoelástico dos materiais já era observado experimentalmente por cientistas na segunda metade do século XIX. Mais do que isso, constatou-se já naquela época que esse comportamento depende do tempo, seja ele o tempo de duração do experimento ou o tempo de aplicação da tensão ou da deformação. A Figura 8 exemplifica o comportamento de sólidos elásticos, líquidos viscosos (ambos ideais) e materiais viscoelásticos em dois casos: quando se exerce uma tensão constante em um intervalo de tempo ou quando uma deformação constante é aplicada.



Fonte: Li (2008); adaptado pelo autor (2024)

Figura 8 – Exemplo: ensaio de fluência e relaxação em materiais

Essa relação entre tensão e deformação pode ser representada pelo módulo de relaxação, $G(t)$, como

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}, \tag{2.6}$$

em que $\sigma(t)$ é a tensão em função do tempo e γ é a deformação aplicada. Macosko (1994) aponta que a dependência linear da tensão pela deformação é chamada de viscoelasticidade linear e só é válida para pequenas deformações (tipicamente $\gamma < \gamma_c \simeq 0.5$ para líquidos poliméricos). Para valores acima de γ_c , entra-se no regime viscoelástico não linear, onde o módulo de relaxação depende da deformação, e, portanto, pode ser descrito por

$$G(t) = \frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma}. \quad (2.7)$$

Note-se, por conseguinte, que para um determinado material em um ensaio de fluência e relaxação, é possível definir uma faixa de tensões na qual a deformação varia linearmente com a tensão (MACOSKO, 1994).

A formulação de modelos reológicos, destaca Malkin (1994), deve atentar-se a algumas questões. Por exemplo: Há mecanismos comuns para alguns dos efeitos causadores da resposta viscoelástica do material ou eles podem/devem ser tratados independentemente? O quão generalista (em termos de condições experimentais) é esse modelo, visto que as propriedades reológicas de um material são medidas em condições pré-definidas? Por fim, os métodos empíricos utilizados para generalizar resultados experimentais distintos não são contraditórios?

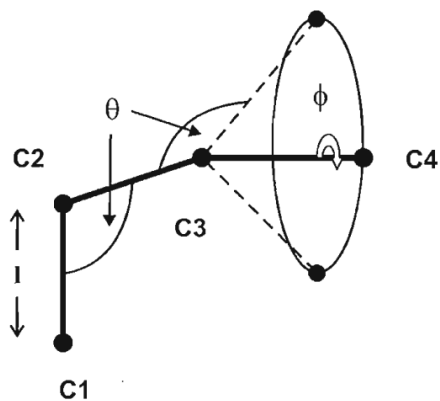
2.4.1 Viscoelasticidade de polímeros

Uma cadeia polimérica pode assumir diferentes formas no espaço, também chamadas de conformações. As possibilidades de conformação são limitadas por fatores como os ângulos de ligação e rotação da cadeia, impedimento estérico ou grupamentos químicos substituintes, porém ainda há liberdade o suficiente para que diversas formas sejam assumidas. Bretas (2005) resume o conceito de conformação de uma macromolécula como a variedade de arranjos dos grupos laterais e átomos da cadeia polimérica a partir da rotação em torno das ligações covalentes.

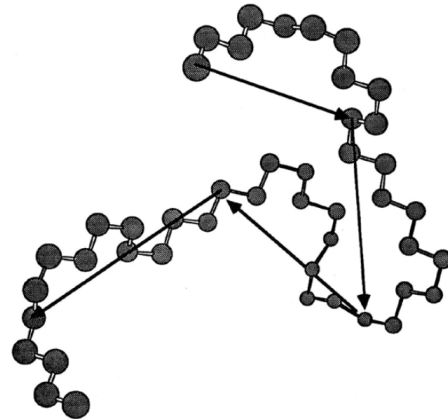
À exceção dos cristais líquidos poliméricos, geralmente não há ordem de curto ou longo alcance das macromoléculas com o polímero no estado fundido, caracterizando este como um estado amorfo. Conforme Bretas (2005), a análise da resposta de um polímero fundido a uma determinada tensão ou deformação passa pelo conhecimento da conformação das cadeias nesse estado, para o qual, o modelo mais simples de conformação assume que a macromolécula possui rotação livre ao redor das ligações covalentes da cadeia principal; esse modelo é chamado de modelo de conformação aleatória.

Esse modelo, conforme explica Bretas (2005), restringe o número de possíveis conformações de uma cadeia polimérica em função dos ângulos de rotação ϕ e pelos ângulos de ligação θ , como aconteceria em uma macromolécula real. Essas restrições à conformação são ilustradas na Figura 9a. A Figura 9b demonstra um modelo de conformação aleatória de uma macromolécula através de uma representação esquemática.

- (a) Representação espacial de uma cadeia com 4 átomos de carbono (b) Representação de uma macromolécula com conformação aleatória



Fonte: Bretas (2005)



Fonte: Dealy, Read e Larson (2018)

Figura 9 – Conformações de uma cadeia polimérica

Para esse modelo, o número total de possíveis conformações (Ω) que a macromolécula poderá assumir aumenta de maneira proporcional ao número de ligações na cadeia. Sabendo que a entropia S de uma macromolécula é definida como

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2.8)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, pode-se observar que a entropia também aumenta proporcionalmente a Ω . Isso caracteriza a conformação aleatória como a conformação de equilíbrio de uma macromolécula; isto é, a mais provável de ela assumir — portanto, quanto maior a entropia, mais próxima do equilíbrio a macromolécula estará (BRETAS, 2005).

As macromoléculas acabam por se emaranhar, influenciadas diretamente pela massa molar e sua distribuição — cadeias poliméricas maiores, que ocasionam massas molares mais elevadas, têm maior probabilidade de formar nós entre si — de modo que este se torna um fator preponderante para o desenvolvimento de tensões e deformações durante o fluxo e, conseqüentemente, para o comportamento reológico dos polímeros (BRETAS, 2005).

Desta forma, Bretas (2005) resume o comportamento viscoelástico de um polímero: com a aplicação de uma tensão ou deformação, as cadeias de um material polimérico tentam voltar ao seu estado de equilíbrio (ou seja, tentam adquirir conformações aleatórias). Para que isso aconteça é necessário armazenar energia (efeito da elasticidade), porém, nesse processo, ocorre também dissipação de energia na forma de calor (por conta da viscosidade), retardando e impedindo parcialmente a recuperação.

Outra forma de visualizar a influência desses diferentes processos na relaxação das cadeias poliméricas é através do número de Deborah, expresso por

$$De = \frac{\lambda_T}{t}, \quad (2.9)$$

em que λ_T é o tempo característico de relaxação do material e t é o tempo do experimento reológico. O tempo associado ao movimento das cadeias na tentativa de retornar ao equilíbrio influencia diretamente em λ_T , de modo que o número de Deborah representa a relação entre as forças viscosas e elásticas que atuam no material. O material não atingirá o regime permanente durante o experimento se $t < \lambda_T$, de modo que os processos de relaxação serão dominantes.

Bretas (2005) exemplifica: O valor de λ_T varia tipicamente entre 1 e 1000 segundos para polímeros fundidos, dependendo de sua massa molar. Como comparação, sólidos elásticos possuem $\lambda_T \rightarrow \infty$ (e, conseqüentemente, $De \rightarrow \infty$), enquanto fluidos viscosos possuem $\lambda_T \rightarrow 0$ (logo, $De \rightarrow 0$). Por conseguinte, para materiais viscoelásticos, $0 < De < \infty$.

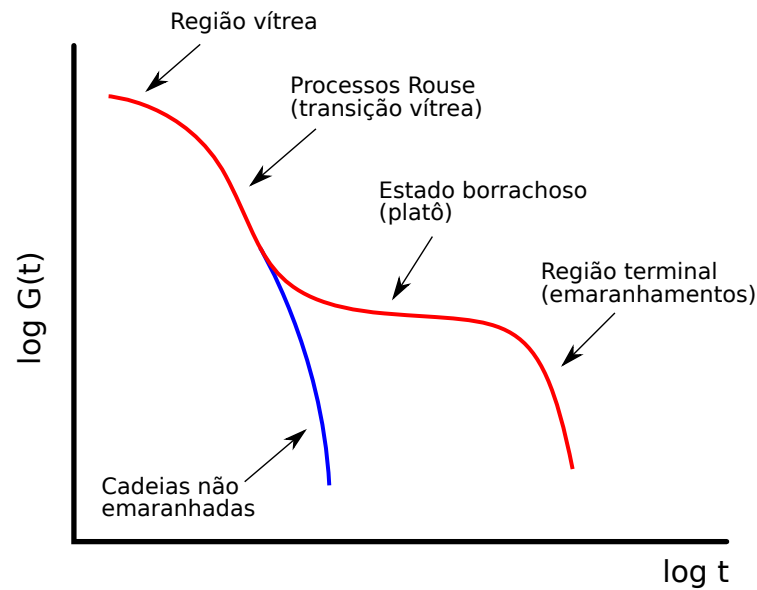
2.4.2 Caracterização do comportamento viscoelástico linear

Conforme Morrison (2001), a medição da viscosidade seria suficiente para caracterizar as propriedades de fluxo de um material puramente newtoniano, porém, polímeros requerem medições tanto para as características de viscosidade quanto para as características elásticas.

O módulo de relaxação, $G(t)$, mostra diferentes regiões do processo de relaxação de um polímero no tempo conforme ilustra a Figura 10. Ruymbeke, Liu e Bailly (2007) explicam que na região de transição vítrea ocorre a relaxação de cadeias e/ou subcadeias em tempos pequenos o suficiente para ignorar influências mútuas entre cadeias, de modo que o movimento pode ser descrito pelo modelo Rouse. Para tempos maiores, as cadeias começam a interagir topologicamente e os seus movimentos são influenciados pelos emaranhamentos, que agem como uma rede temporária. Neste estágio, o modelo do tubo provê uma representação apropriada, na qual as cadeias, confinadas em um tubo imaginário (formado pelos emaranhamentos da rede temporária), não relaxam somente por processos Rouse e o material atinge um estado borrachoso. Com o passar do tempo a cadeia polimérica tende ao estado de equilíbrio, escapando da rede de emaranhamentos por meio de outros mecanismos de relaxação. Os mecanismos de relaxação descritos pelos modelos Rouse e de reptação (modelo do tubo) são explanados na seção 2.4.3.

A determinação experimental de $G(t)$, embora realizável, pode não ser a melhor opção do ponto de vista da viabilidade técnica. Dealy, Read e Larson (2018) apontam que, mesmo com tempos de ensaio muito grandes a amostra nunca estará completamente relaxada devido à sua estabilidade a longo prazo e limitações de tempo do equipamento. A dificuldade de se gerar uma deformação praticamente instantânea e o monitoramento da tensão (por conta de um rápido decaimento inicial e valores muito pequenos em tempos maiores) também se somam aos entraves técnicos.

O procedimento mais popular para caracterização experimental do comportamento viscoelástico linear de um polímero fundido é a obtenção dos módulos dinâmicos — ou seja, o módulo de armazenamento, $G'(\omega)$, e o módulo de perda, $G''(\omega)$ (DEALY; READ; LARSON,



Fonte: Ruymbeke, Liu e Bailly (2007); adaptado pelo autor (2024)

Figura 10 – Estágios do módulo de relaxação em um polímero fundido

2018). A Figura 11 mostra em $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ os estágios do processo de relaxação, semelhante à Figura 10, ressaltando a dominância de comportamento elástico no estado borrachoso e a dominância viscosa na região terminal.

A obtenção experimental dos módulos dinâmicos pode ser feita por meio cisalhamento oscilatório. Conforme descrevem Dealy, Read e Larson (2018), esse tipo de experimento consiste em submeter a amostra a uma tensão ou deformação homogênea que varia de maneira senoidal. Em um experimento de deformação controlada, essa deformação deve ser o mais próxima possível a uma senóide, tal que

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (2.10)$$

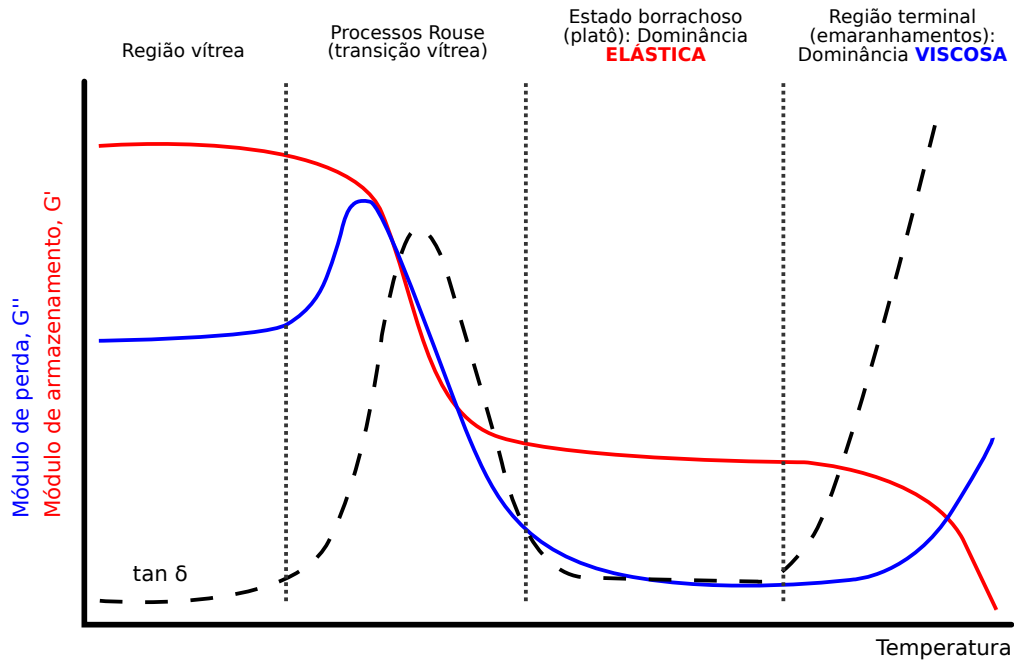
em que γ_0 é a amplitude da deformação e ω é a frequência angular da oscilação. Para valores de γ_0 suficientemente pequenos onde a resposta é linear, a tensão resultante também é senoidal e pode ser representada como

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (2.11)$$

em que σ_0 é a amplitude da tensão e δ é chamado de ângulo de perda. Essa técnica é conhecida como cisalhamento oscilatório de baixa amplitude (SAOS, do inglês *small-amplitude oscillatory shear*). Os resultados de SAOS mais comumente utilizados são os módulos dinâmicos em função da frequência, que podem ser relacionados com a tensão (DEALY; READ; LARSON, 2018):

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]. \quad (2.12)$$

Os dados resultantes de SAOS também podem ser representados pela razão entre



Fonte: *Centre for Industrial Rheology*; adaptado pelo autor (2024)

Figura 11 – Estágios dos módulos dinâmicos em um polímero fundido

as amplitudes de tensão e deformação, $G_d = \sigma_0/\gamma_0$, e pelo ângulo de perda em função da frequência, $\delta(\omega)$. Eles se relacionam também com os módulos dinâmicos:

$$G' = G_d \cos(\delta), \tag{2.13a}$$

$$G'' = G_d \sin(\delta). \tag{2.13b}$$

Dealy, Read e Larson (2018) também apontam que os módulos dinâmicos podem ser representados como componentes do módulo complexo $G^*(\omega)$, tal que

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \tag{2.14}$$

Neste caso, G_d é a magnitude absoluta do módulo complexo, $|G^*|$, e δ é o ângulo de fase; isto é, o ângulo entre o eixo real (G') e G^* no plano complexo.

O módulo de relaxação, por sua vez, pode ser calculado a partir dos módulos dinâmicos (FERRY, 1980):

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt, \tag{2.15a}$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt. \tag{2.15b}$$

Note-se que a determinação de $G(t)$ a partir das Equações 2.15a e 2.15b se dá pela resolução de um problema inverso. Em outras palavras, um problema inverso é o processo de usar um

conjunto de observações coletadas para determinar quais fatores ou o modelo que as produz (TARANTOLA, 2005; ASTER; BORCHERS; THURBER, 2018).

Outra forma de representar o módulo de relaxação é através do modelo generalizado de Maxwell

$$G(t) = \int_0^{\infty} h(\tau) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau}, \quad (2.16)$$

que expressa o módulo $G(t)$ como uma soma de exponenciais (ou seja, uma decomposição em modos de Maxwell) ponderadas pelo espectro de relaxação, $h(\tau)$. Este último, por sua vez, é uma representação dos mecanismos de relaxação e seus tempos de relaxação (τ) correspondentes (DEALY; READ; LARSON, 2018). Os tempos de relaxação podem ser determinados para cada fração de cadeias com massa M :

$$\tau = \tau(M) = kM^{\alpha}, \quad (2.17)$$

em que k e α são constantes experimentais semelhantes às encontradas na equação de Mark-Houwink-Sakurada (SPERLING, 2005).

De forma análoga a $G(t)$, o espectro de relaxação também aparece em relações viscoelásticas que envolvem os módulos dinâmicos (FERRY, 1980):

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} h(\tau) \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{d\tau}{\tau}, \quad (2.18a)$$

$$G''(\omega) = \int_0^{\infty} h(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{d\tau}{\tau}. \quad (2.18b)$$

A metodologia para obter o espectro de relaxação usando regularização — uma ferramenta matemática amplamente difundida para resolução numérica de problemas inversos (ASTER; BORCHERS; THURBER, 2018) — é discutida em uma série de artigos (HONERKAMP; WEESE, 1989; HONERKAMP; WEESE, 1990; ELSTER; HONERKAMP; WEESE, 1992; HONERKAMP; WEESE, 1993) e implementada em um *software* chamado NLREG (WEESE, 1993) (uma sigla para *Non Linear REGularization*). Esta metodologia foi posteriormente revisada e ganhou uma implementação na forma de um pacote MATLAB[®] (TAKEH; SHANBHAG, 2013) e linguagem Python (SHANBHAG, 2019; SHANBHAG, 2020).

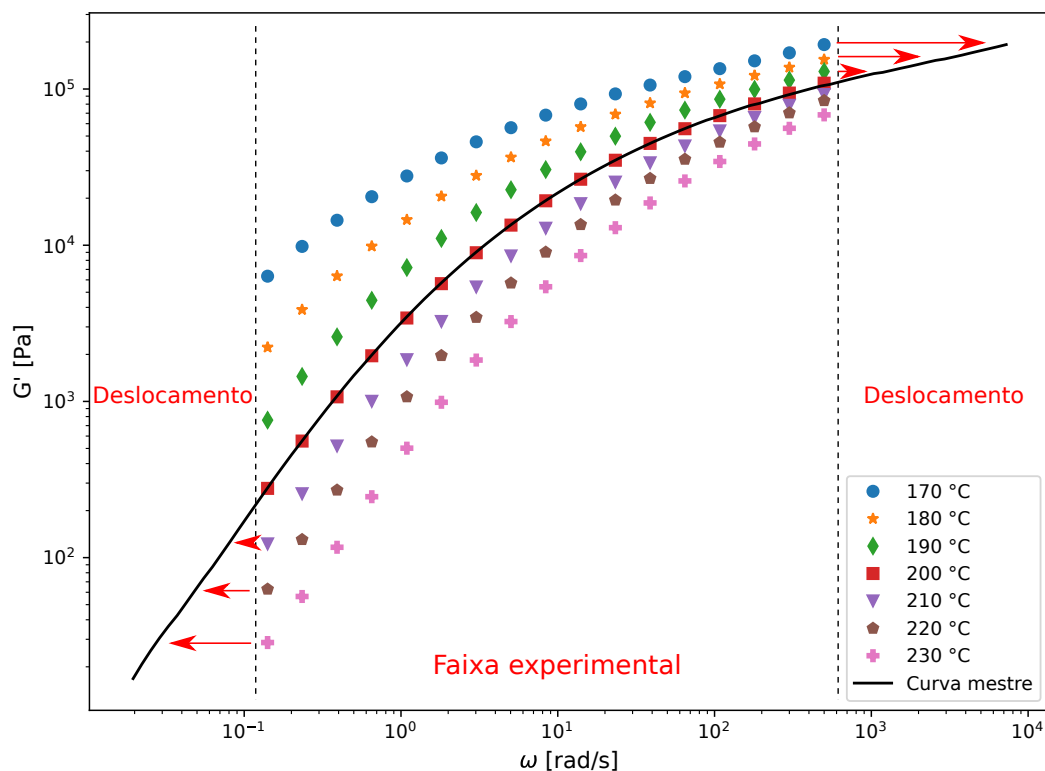
Uma ferramenta útil na caracterização da viscoelasticidade linear de polímeros é a superposição tempo-temperatura. Proposto por Williams, Landel e Ferry (1955), esse princípio permite que os dados de medições reológicas a diferentes temperaturas sejam sobrepostos a fim de se criar uma curva mestre abrangendo uma faixa de frequências mais ampla. Shanbhag (2012) exemplifica que, dependendo do tipo de polímero, é possível observar um espectro viscoelástico linear que se estenda por 10 décadas de frequência, evidenciando os modos Rouse em altas frequências, a região de platô e uma região terminal bem definida — esta última apontada como crucial para a determinação da distribuição de massa molar.

O fator de deslocamento α_T do vetor de temperaturas T para uma temperatura de referência T_{ref} é dado pela equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) (WILLIAMS; LANDEL; FERRY, 1955):

$$\log \alpha_T = \frac{-c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}}, \quad (2.19)$$

em que c_1 e c_2 são constantes e dependem do polímero sob análise.

A Figura 12 ilustra o processo de construção de uma curva mestre a partir de 7 curvas experimentais do módulo de armazenamento obtidas em diferentes temperaturas entre 0, 1 e 500 rad s^{-1} . A partir da definição de uma temperatura de referência — neste exemplo, 200 °C — obtém-se um fator de deslocamento para cada uma das outras curvas a partir da equação WLF (Equação 2.19), fazendo com que as curvas de temperaturas superiores à referência sejam deslocadas para a esquerda (frequências menores), enquanto as de temperaturas inferiores são deslocadas para a direita (frequências maiores).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 12 – Exemplo: construção de uma curva mestre com $T_{ref} = 200^\circ\text{C}$

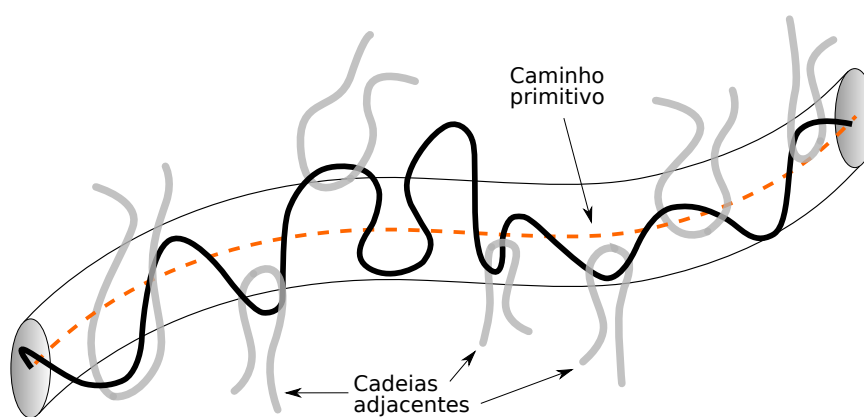
2.4.3 Modelos moleculares e mecanismos de relaxação

Se o conhecimento da estrutura molecular de um polímero permite criar modelos reológicos com o propósito de prever a sua resposta viscoelástica, o caminho inverso também é

possível: inferir detalhes referentes à físico-química do polímero dada a sua resposta viscoelástica. Essa campo de estudo é chamado de reologia analítica. A reologia analítica necessita de modelos que descrevam os mecanismos de relaxação em um polímero para que seja possível estabelecer relações matemáticas com o comportamento viscoelástico. Alguns desses modelos e dessas relações serão discutidos brevemente aqui.

Os entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas decorrem das suas altas massas molares e o alto número de conformações possíveis. Esse processo de emaranhamento, no entanto, não é um processo estático, como ressalta Bretas (2005); devido ao movimento contínuo as macromoléculas se entrelaçam e desentrelaçam também continuamente. Doi e Edwards (1986) resumem a dinâmica dos polímeros em estado emaranhado da seguinte forma: Para cadeias abaixo de um determinado comprimento o efeito dos emaranhamentos não é importante, de forma que a dinâmica pode ser descrita pelo modelo Rouse. Por outro lado, para cadeias acima de um determinado comprimento, a dinâmica é governada pelo modelo de reptação.

O modelo Rouse, que recebe o nome de seu idealizador (ROUSE JR, 1953), assume que as macromoléculas podem ser descritas como esferas conectadas por molas ideais com movimento Browniano (pode-se pensar no modelo de conformação aleatória, apresentado na Figura 9b, com as esferas conectadas por molas). A teoria de reptação de de Gennes (DE GENNES, 1971; DE GENNES, 1979) (também conhecida como “modelo do tubo”) descreve o movimento de longas cadeias poliméricas lineares em um solvente ou fundido. A Figura 13 ilustra o caminho médio percorrido por uma macromolécula (chamado de caminho primitivo) ao longo de um tubo imaginário formado pelos obstáculos impostos pelas cadeias vizinhas (adjacentes), de modo que a cadeia parece se mover como uma cobra (réptil) dentro de um tubo.



Fonte: Pawlak e Krajenta (2024); adaptado pelo autor (2024)

Figura 13 – Tubo hipotético ao redor da macromolécula

O modelo do tubo serviu de base para o modelo de dupla reptação concebido pelos estudos de Tsenoglou (TSENOGLOU, 1987) e des Cloizeaux (CLOIZEAUX, 1988) que intro-

duziram uma regra de mistura que relaciona matematicamente a MWD, $w(M)$, ao módulo de relaxação, $G(t)$. A regra de mistura generalizada (DEALY; READ; LARSON, 2018) tem o formato de uma equação integral de Fredholm do primeiro tipo (ASTER; BORCHERS; THURBER, 2018) e é dada por

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left(\int_{M_e}^{\infty} F^{1/\beta}(t, M) w(M) \frac{dM}{M} \right)^\beta, \quad (2.20)$$

em que G_N^0 é o módulo de platô, β é um parâmetro específico do modelo de reptação (chamado de parâmetro de reptação) e $F(t, M)$ é a função *kernel* que descreve o relaxamento de uma fração de cadeias com massa M . O limite inferior da integral, M_e , é a massa molar entre emaranhamentos; isto é, a massa molar mínima que uma cadeia deve ter para que comece a se entrelaçar com as cadeias adjacentes e, portanto, o limite mínimo para que haja reptação.

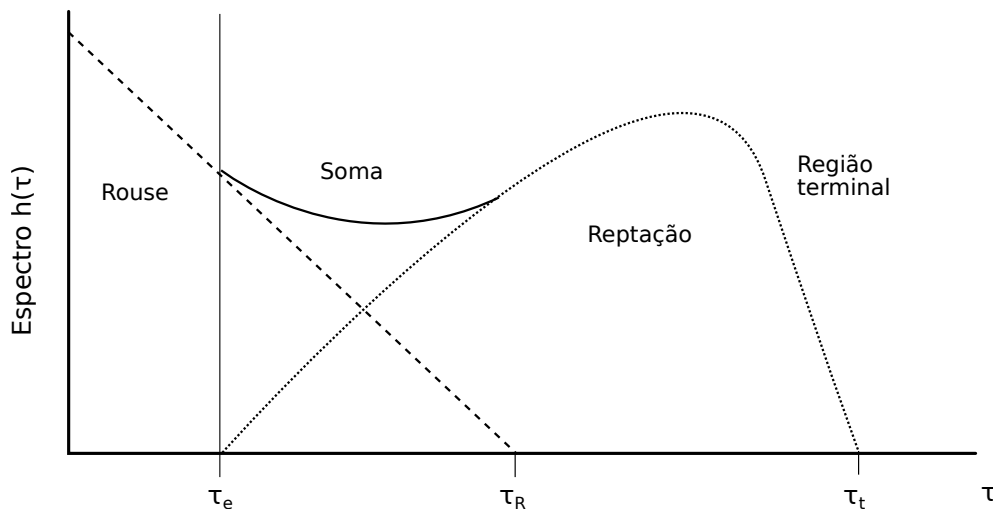
Apesar disso, pode ser necessário incluir a contribuição proveniente do modelo Rouse. Isso ocorre pois, mesmo na região de massas molares acima de M_e , há uma faixa em que os modos Rouse se somam aos processos de relaxação do modelo de reptação, como descrito por Thimm et al. (2000) e mostrado na Figura 14. O espectro de relaxação completo, $h(\tau)$, é descrito como uma soma dos processos de relaxação:

$$h(\tau) = h_{rept}(\tau) + h_{Rouse}(\tau), \quad (2.21)$$

em que $h_{rept}(\tau)$ e $h_{Rouse}(\tau)$ são, respectivamente, os espectros de relaxação dos processos de reptação e dos modos Rouse. Para $\tau < \tau_R$, o espectro Rouse pode ser expresso por

$$h_{Rouse}(\tau) = k_R \tau^{-1/2}, \quad (2.22)$$

em que k_R é uma constante experimental, semelhante à Equação 2.17.



Fonte: Thimm et al. (2000); adaptado pelo autor (2024)

Figura 14 – Processos de relaxação presentes no espectro

Outra opção, segundo Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002), é expressar a contribuição dos modos Rouse através de uma regra de mistura linear que pode ser somada à Equação 2.20, dada por

$$\frac{G_{Rouse}(t)}{G_N^0} = \int_{M_e}^{\infty} F_{Rouse}(t, M) w(M) \frac{dM}{M}. \quad (2.23)$$

Neste caso, F_{Rouse} é a função de relaxação Rouse para um polímero monodisperso, análoga à função *kernel* descrita anteriormente.

2.4.4 Determinação de massa molar por reologia analítica

A improficuidade dos métodos práticos existentes — como por exemplo a SEC — para a caracterização de alguns polímeros suscitou o desenvolvimento de alternativas baseadas na relação entre a viscoelasticidade e a massa molar. Isto se tornou possível devido aos avanços na compreensão dos movimentos moleculares através de teorias como a reptação e a dinâmica dos polímeros de Doi-Edwards. A reologia analítica apresenta-se como uma opção viável por diversos fatores: preço, facilidade de aplicação, conveniência, relação direta com propriedades importantes, massa molar, etc (SHANBHAG, 2012). As curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, por exemplo, são altamente sensíveis a variações da massa molar e sua distribuição, bem como da composição química do material polimérico (MORRISON, 2001).

Seguindo por essa análise, diversas abordagens podem ser levadas em consideração no que diz respeito à forma de resolução do problema inverso; isto é, mais especificamente, qual caminho será tomado para a determinação da distribuição de massa molar. Dentre essas abordagens, é possível citar:

- i) Regularização (WASSERMAN; GRAESSLEY, 1992; WASSERMAN, 1995): Dados os módulos dinâmicos, uma metodologia semelhante à usada no problema do espectro de relaxação é aplicada à Equação 2.20. A influência de parâmetros como β e a escolha da função *kernel* é amplamente discutida para diferentes polímeros (MAIER et al., 1998);
- ii) Parametrização (NOBILE; COCCHINI; LAWLER, 1996; WOOD-ADAMS; DEALY, 1996; CARROT; GUILLET, 1997; NOBILE; COCCHINI, 2000; NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002; COCCHINI; NOBILE, 2003): Uma forma paramétrica é escolhida para a distribuição de massa molar, que pode ser unimodal ou multimodal;
- iii) Estabilização (MEAD, 1994; ANDERSSON; MEAD; IV, 1997): Este método visa determinar os momentos estatísticos (ou seja, as massas molares médias) da distribuição e não a MWD completa;
- iv) Relações analíticas (WU, 1988; THIMM et al., 1999; THIMM; FRIEDRICH; HONERKAMP, 1999; THIMM et al., 2000; NOBILE; COCCHINI, 2008): Essas relações

são alternativas computacionalmente menos dispendiosas que a regularização e a parametrização, apesar de terem sido derivadas delas.

Dentre essas possibilidades, dois métodos foram selecionados: uma relação analítica e uma solução paramétrica. A relação analítica propõe uma solução matematicamente simplificada e, portanto, pode prover um contraste à alternativa paramétrica, uma vez que esta última dependerá de escolhas prévias para os modelos teóricos. A literatura acerca desses métodos também foi preponderante na escolha por essas duas opções.

2.4.4.1 Relação analítica generalizada

A obtenção da MWD através de relações analíticas é baseada em formas matemáticas fechadas, com as quais é possível calcular a distribuição sem usar métodos recorrentes ou processos de otimização. Um dos primeiros exemplos de relação analítica trata do caso do PTFE (WU, 1988).

A relação analítica generalizada (THIMM et al., 1999) é um dos resultados do trabalho do Centro de Pesquisa de Materiais de Freiburg nesta área (HONERKAMP; WEESE, 1989; HONERKAMP; WEESE, 1990; ELSTER; HONERKAMP; WEESE, 1992; WEESE, 1993; MAIER et al., 1998), e é baseada no modelo de reptação, apresentando resultados em concordância com aqueles obtidos por outros métodos como a regularização (THIMM; FRIEDRICH; HONERKAMP, 1999).

A regra de mistura generalizada apresentada na Equação 2.20 é reescrita na forma normalizada, ou seja, de modo que a escala de massa molar, M , seja normalizada pela massa molar do monômero em questão, M_0 , tal que $m = M/M_0$:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left(\int_{m_e}^{\infty} F^{1/\beta}(t, m) w(m) \frac{dm}{m} \right)^{\beta}. \quad (2.24)$$

O espectro de relaxação pode ser escrito em função da massa molar normalizada como $h(\tau(m)) = \tilde{h}(m)$ de acordo com a relação entre os tempos de relaxação e a massa molar apresentada na Equação 2.17, expresso aqui na forma normalizada como

$$\tau(m) = km^{\alpha}, \quad (2.25)$$

cuja derivada

$$\frac{d\tau}{dm} = k\alpha m^{\alpha-1} \quad (2.26)$$

permite reescrever a Equação 2.16 como

$$G(t) = \alpha \int_0^{\infty} \tilde{h}(m') e^{-t/\tau(m')} \frac{dm'}{m'}. \quad (2.27)$$

Ao inserir a Equação 2.27 na regra de mistura generalizada normalizada expressa na Equação 2.24, assumindo que há um tempo t_0 onde $F(t_0, m) \approx e^{-t_0/\tau(m)} \approx 1$, obtém-se a relação analítica generalizada

$$w(m) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{G_N^0} \right)^{1/\beta} \tilde{h}(m) \left(\int_{m_e}^{\infty} \frac{\tilde{h}(m')}{m'} dm' \right)^{(1/\beta-1)}. \quad (2.28)$$

Após obter a distribuição $w(M)$, os valores das médias M_n , M_w e M_z podem ser calculados na forma contínua (de maneira análoga às Equações 2.1, 2.2 e 2.3) como

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} w(M') dM'}{\int_0^{\infty} \frac{w(M')}{M'} dM'}, \quad (2.29a)$$

$$M_w = \frac{\int_0^{\infty} w(M') M' dM'}{\int_0^{\infty} w(M') dM'}, \quad (2.29b)$$

$$M_z = \frac{\int_0^{\infty} w(M') (M')^2 dM'}{\int_0^{\infty} w(M') M' dM'}. \quad (2.29c)$$

Uma relação inversa é obtida usando o mesmo procedimento para determinar o espectro de relaxação a partir da massa molar:

$$\tilde{h}(m) = G_N^0 \left(\frac{\beta}{\alpha} \right) w(m) \left(\int_{m_e}^{\infty} \frac{w(m')}{m'} dm' \right)^{(\beta-1)}. \quad (2.30)$$

Uma questão sobre este método deve ser ressaltada. A derivação dessa relação analítica recai sobre um *kernel* exponencial simples com uma simplificação para um tempo em que a função assume valor unitário. Em seu próprio trabalho, Thimm et al. (1999) afirma que a influência de outras funções *kernel* em uma forma mais generalizada deve ser explorada.

2.4.4.2 Distribuição exponencial generalizada

A natureza da MWD de um polímero permite que ele seja descrito por um modelo estatístico de distribuição de probabilidade. O uso de modelos paramétricos (onde há um número finito de parâmetros) é bastante explorado, principalmente com modelos como a distribuição exponencial generalizada (GEX, do inglês *generalized exponential*) e a distribuição log-normal. (GLOOR, 1978; GLOOR, 1983).

No caso do problema inverso para determinação da MWD, um modelo paramétrico pode ser aplicado para estreitar o leque de possíveis soluções. O primeiro exemplo a unir parametrização e reologia analítica trata da utilização da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em um problema de otimização (NOBILE; COCCHINI; LAWLER, 1996). Posteriormente, a mesma relação foi estabelecida entre os módulos dinâmicos e o modelo paramétrico em um ajuste multiobjetivo — isto é, quando mais de uma função

objetivo é otimizada simultaneamente (CARROT; GUILLET, 1997). Diversos desenvolvimentos envolvendo esses modelos e a determinação da MWD foram realizados ao longo dos anos e podem ser encontrados na literatura. (NOBILE; COCCHINI, 2000; NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002; COCCHINI; NOBILE, 2003).

Apesar de partilharem a mesma base comum, esses vários exemplos carregam diferenças no que diz respeito às implementações feitas pelos autores, sejam elas conceituais, matemáticas ou computacionais. A abordagem utilizada no *software* PolyWeight é baseada nos trabalhos de Nobile e Cocchini (COCCHINI; NOBILE, 2003; NOBILE; COCCHINI, 2008) e é descrita a seguir.

A função exponencial generalizada (GEX) usada para representar uma distribuição de massa molar é dada por

$$w_{GEX}(a, b, m_0, M) = \frac{b}{\Gamma\left(\frac{a+1}{b}\right)} \left(\frac{M}{m_0}\right)^{a+1} \exp\left[-\left(\frac{M}{m_0}\right)^b\right], \quad (2.31)$$

em que a , b e m_0 são os três parâmetros de ajuste da distribuição, M é a massa molar e Γ é a função gama. Observa-se que em várias referências (RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002; COCCHINI; NOBILE, 2003) o parâmetro m_0 é frequentemente escrito em letras maiúsculas, o que pode levar a confusão com a notação da massa molar do monômero. Portanto, neste trabalho optou-se por utilizar letras minúsculas para diferenciação da notação.

Conforme mostrado por Carrot e Guillet (1997), as médias M_n , M_w e M_z podem ser expressas em função desses parâmetros como

$$M_n(a, b, m_0) = m_0 \frac{\Gamma\left(\frac{a+1}{b}\right)}{\Gamma\left(\frac{a}{b}\right)}, \quad (2.32a)$$

$$M_w(a, b, m_0) = m_0 \frac{\Gamma\left(\frac{a+2}{b}\right)}{\Gamma\left(\frac{a+1}{b}\right)}, \quad (2.32b)$$

$$M_z(a, b, m_0) = m_0 \frac{\Gamma\left(\frac{a+3}{b}\right)}{\Gamma\left(\frac{a+2}{b}\right)}. \quad (2.32c)$$

A ligação entre o comportamento reológico do polímero e o modelo paramétrico é feita através da relação analítica generalizada (THIMM et al., 1999). Ao inserir a Equação 2.31 na relação analítica inversa representada na Equação 2.30, obtém-se uma forma paramétrica para o espectro de relaxação:

$$\tilde{h}(M) = G_N^0 \left(\frac{\beta}{\alpha}\right) \frac{b}{\Gamma^\beta\left(\frac{a+1}{b}\right)} \left(\frac{M}{m_0}\right)^{a+1} \exp\left[-\left(\frac{M}{m_0}\right)^b\right] \Gamma^{\beta-1}\left(\frac{a+1}{b}, \left(\frac{M}{m_0}\right)^\beta\right). \quad (2.33)$$

O próximo passo consiste na obtenção dos parâmetros a , b e m_0 . Isso pode ser feito por meio de um processo de otimização. Exemplifica-se: Aplicando a Equação 2.33 às relações viscoelásticas definidas nas Equações 2.18a e 2.18b, obtêm-se modelos reológicos em função dessas variáveis. Esses modelos podem ser empregados em algum método de estimação de tal forma que se encontre os valores de a , b e m_0 para os quais há um melhor ajuste aos dados experimentais.

A questão em torno da simplificação da função *kernel* levantada por Thimm et al. (1999) é revisitada aqui. Nobile e Cocchini (2008) aponta que essa simplificação se aplica bem para casos em que a distribuição de massa molar é suave o suficiente para se sobrepor às mínúcias do *kernel* e/ou para polímeros com polidispersão maior do que 1. Para contornar essa situação, Nobile e Cocchini (2008) propõe uma forma generalizada para essas relações analíticas de forma a considerar diferentes *kernels*.

Enquanto a Equação 2.16 indica uma decomposição do módulo de relaxação em modos de Maxwell, uma decomposição espectral generalizada pode ser expressa como

$$G(t) = \int_0^\infty \hat{h}(\lambda) f(t, \lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (2.34)$$

em que $f(t, \lambda)$ são os modos generalizados (e, conseqüentemente, λ pode ser interpretado como o vetor de tempos generalizado). Dessa forma, se estabelece a relação $\hat{h}(\lambda) = \hat{h}[\lambda(M)] = \tilde{h}[M(\lambda)]$, em que \tilde{h} é a mesma função representada na Equação 2.30.

Os autores indicam que os modos generalizados, por sua vez, podem ser decompostos em modos de Maxwell, tal que

$$f(t, \lambda) = \int_0^\infty h_f(\tau, \lambda) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau}. \quad (2.35)$$

Sendo assim, pode-se estabelecer novamente o espectro de relaxação $h(\tau)$ como

$$h(\tau) = \int_0^\infty h_f(\tau, \lambda) \tilde{h}[M(\lambda)] \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (2.36)$$

tal que $h_f(\tau, \lambda)$ é o próprio função de relaxação (isto é, o espectro de relaxação) do *kernel* escolhido.

Nobile e Cocchini (2008) faz a dedução para o *kernel* BSW (BAUMGAERTEL; SCHAUSBERGER; WINTER, 1990), cuja função de relaxação é dada por:

$$h_{BSW}(\tau) = G_N^0 n \left(\frac{\tau}{\lambda} \right)^n, \quad (2.37)$$

que tem valores não-nulos para $\tau < \lambda$. Nesta função, n e λ são parâmetros. Outra relação obtida por Baumgaertel, Schausberger e Winter (1990) em função destes parâmetros é a viscosidade de cisalhamento zero:

$$\eta_0 = G_N^0 \lambda \frac{n}{n+1}, \quad (2.38)$$

Apesar de apontar que o valor do parâmetro n é obtido pela comparação dessas relações com dados experimentais, Nobile e Cocchini (2008) ressalta que há discordâncias: por exemplo, Baumgaertel, Schausberger e Winter (1990) sugere um valor de $n = 0,22$ para poliestireno, enquanto Wasserman (1995) recomenda $n = 0,56$ também para PS.

Uma vez que o tempo de relaxação médio é dado por $\tau(M) = \eta_0/G_N^0 = \lambda(M)\frac{n}{n+1}$, estabelece-se que

$$\lambda = \lambda(M) = k \frac{n+1}{n} M^\alpha, \quad (2.39)$$

de tal maneira que este vetor de tempos generalizado pode ser empregado na Equação 2.36 em conjunto com o espectro BSW (Equação 2.40), obtendo, finalmente,

$$h(\tau) = n\tau^n \int_0^\infty \frac{\tilde{h}[M(\lambda)] d\lambda}{\lambda^n \lambda}. \quad (2.40)$$

2.4.4.3 Modos Rouse

A inclusão dos processos Rouse aos modelos apresentados pode ser feita de diferentes formas. Uma das alternativas é subtrair o espectro Rouse, $h_{Rouse}(\tau)$, do espectro de relaxação, $h(\tau)$, quando este último for determinado por outro método (por exemplo, com o já citado software NLREG (WEESE, 1993)); neste caso o espectro Rouse pode ser calculado a partir da Equação 2.22. Esse método é interessante especialmente para o modelo da relação analítica generalizada, visto que nenhum conhecimento prévio sobre a MWD é necessário.

Por outro lado, pode-se considerar a contribuição dos processos Rouse ao módulo de relaxação, $G(t)$, como representado na Equação 2.23. Neste caso, a função de relaxação Rouse, $F_{Rouse}(t, M)$, pode ser definida (RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002) como

$$F(t, M) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=N}^{\infty} \exp\left(\frac{-i^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \exp\left(\frac{-i^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right) \right], \quad (2.41)$$

em que $N = M/M_e$ e $\tau_{Rouse} = k_R M^2$. Conforme Ruybeke, Keunings e Bailly (2002), o primeiro termo da Equação 2.41 representa os processos de relaxação das cadeias com massa menor do que M_e , enquanto o segundo termo representa os modos longitudinais (e por isso a ponderação pelo fator $1/3$) de cadeias com massa superior a M_e .

Nobile e Cocchini (2008) propõe uma expressão para o módulo de relaxação em função do espectro de relaxação, a exemplo da Equação 2.16. A dedução passa pela inserção da função de relaxação (Equação 2.41) na regra de mistura linear (Equação 2.23). A manipulação algébrica dessas relações permite expressar o espectro Rouse como

$$h_{Rouse}(\tau) \sum_{p=1}^{\infty} = f_{\tau, \tau_e} \frac{G_N^0 M_e}{2p\sqrt{\tau/k_R}} w\left(p\sqrt{\tau/k_R}\right), \quad (2.42)$$

$$\text{em que } f_{\tau, \tau_e} = \begin{cases} 1, & \tau < k_R M_e^2 \\ 1/3, & \tau > k_R M_e^2 \end{cases}.$$

Este somatório pode ser aproximado por uma integral em $x = p\sqrt{\tau/k_R}$ com incremento $\Delta x = \sqrt{\tau/k_R}$:

$$h_{Rouse}(\tau) \approx f_{\tau, \tau_e} \frac{G_N^0 M_e}{2\sqrt{\tau/k_R}} \int_{\sqrt{\tau_e/k_R}}^{\infty} \frac{w(x)}{x} dx. \quad (2.43)$$

Algumas observações sobre este modelo podem ser pontuadas:

- Nobile e Cocchini (2008) ressalta que essa aproximação piora em tempos maiores, porém, nessa região, a reptação se torna o mecanismo de relaxação dominante;
- No artigo original o limite inferior da integral da Equação 2.43 é $\sqrt{\tau/2k_R}$, contudo, os próprios autores salientam que o fator 2 pouco influencia o resultado;
- Esse modelo se torna conveniente para utilização com o modelo GEX em função da forma paramétrica adotada (vide Equação 2.31).

3 PolyWeight

O *software* foi desenvolvido em linguagem Python e a interface gráfica do usuário (GUI, do inglês *graphical user interface*) foi projetada especificamente usando o pacote `tkinter` (LUNDH, 1999).

Todas as opções disponíveis na GUI permitem ao usuário analisar a influência das diferentes variáveis na obtenção do MWD. Consulte o manual do usuário (Apêndice B) para obter uma explicação mais detalhada das ferramentas implementadas no *software*, dos formatos de arquivo de dados de entrada e saída e extensões. O programa está disponível no [GitHub](#), assim como a documentação, instruções de instalação, uso e dados de polímeros.

A solução para o cálculo da massa molar utilizando a relação analítica generalizada está implementada na aba “*Generalized Analytical Relation*”, que, para fins de simplificação é referida aqui como “Modelo GAR”. A solução paramétrica com a distribuição exponencial generalizada encontra-se na aba “*Generalized Exponential Distribution*” e é referida aqui como “Modelo GEX”.

3.1 Interface gráfica e recursos compartilhados

A interface possui duas abas, uma para cada método de cálculo de MWD (cujos detalhes serão discutidos posteriormente). Apesar das diferenças com relação à especificidade de cada modelo, diversas funcionalidades e parâmetros são comuns a ambos, de modo que é possível identificar as regiões dessas funcionalidades no painel da interface. As áreas em comum podem ser vistas destacadas na Figura 15, mostrando a aba “*Generalized Exponential Distribution*” como exemplo:

- a) Guias de seleção de modelo;
- b) Menu de botões superior
 - *Open file*: Permite ao usuário abrir um arquivo criado com a função “*Save*” (ver próximo item) e contendo os dados de uma análise anterior feita com o *software* PolyWeight;
 - *Save*: Cria um arquivo com todos os dados da análise atual (massas molares médias resultantes, índice de polidispersão, MWD estimada, configurações, etc) que pode ser aberto posteriormente com a função “*Open file*”;
 - *New material*: Abre uma nova janela (Figura 16a) para o usuário criar um novo conjunto de parâmetros para um determinado polímero. Este conjunto pode ser salvo e acessado com um menu suspenso localizado no campo “*Reptation model parameters*”, que é detalhado abaixo;

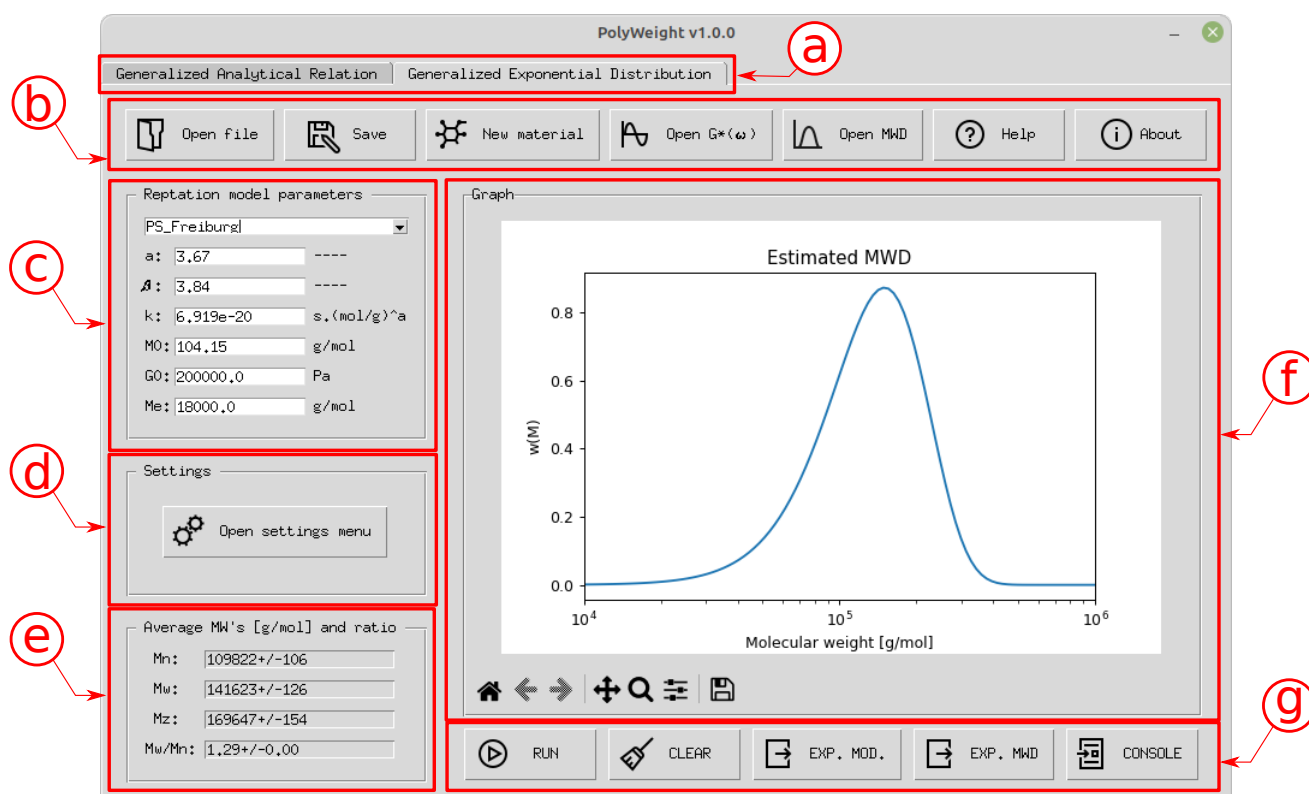


Figura 15 – Interface gráfica do programa PolyWeight

- *Open RTS/Open $G^*(\omega)$* : Na aba “Generalized Analytical Relation”, o usuário encontrará o botão “Open RTS”, que permite abrir o espectro de tempos de relaxação de um determinado polímero, enquanto na aba “Generalized Exponential Distribution” o usuário encontrará o botão “Open $G^*(\omega)$ ”, que permite abrir um arquivo contendo os módulos dinâmicos — o módulo de armazenamento, $G'(\omega)$, e o módulo de perda, $G''(\omega)$. Note-se que neste caso, $G^*(\omega)$, apesar de denotar o módulo complexo, é utilizado como sinônimo do conjunto que contém os módulos dinâmicos para fins de simplificação dentro da interface gráfica;
 - *Open MWD*: Com esta função, o usuário pode abrir um arquivo contendo uma MWD obtida com qualquer método (por exemplo, GPC) para comparar graficamente com a análise atual;
 - *Help*: Abre uma janela com informações gerais sobre os controles, configurações e instruções de uso do *software*, além de algumas referências;
 - *About*: Informações gerais e de contato dos desenvolvedores do *software*.
- c) *Reptation model parameters*: O modelo de reptação é a ligação entre a reologia de um polímero linear amorfo e sua distribuição de massa molar. Neste campo o usuário deverá definir os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos:
- *Menu suspenso*: O usuário pode escolher um conjunto de parâmetros previamente

criado com a opção “*New material*”;

- Índice da lei de potência (α): Parâmetro experimental na lei de escala que determina o tempo de relaxação de uma amostra polimérica de massa molar média M , conforme mostrado na Equação 2.17. Este parâmetro depende dos mecanismos relativos à relaxação da cadeia polimérica. Para um mesmo polímero, o valor deste parâmetro difere na literatura, dependendo da sua determinação experimental (por exemplo, para PS, onde valores como $\alpha = 3$ (RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002), $\alpha = 3,38$ (LAUN et al., 2005) e $\alpha = 3,67$ (MAIER et al., 1998) foram usados);
- Parâmetro de reptação (β): Parâmetro definido explicitamente no modelo de reptação e mostrado na Equação 2.20. Os valores normalmente usados são $\beta = 1$ para o modelo de reptação única e $\beta = 2$ para reptação dupla. No entanto, conforme afirmado por algumas referências, valores mais elevados podem ser utilizados devido a contribuições de emaranhamentos de ordem superior que envolvem mais de duas cadeias ou podem estar associados ao modelo de dilatação do tubo (RUYMBEKE et al., 2002). Este valor pode ser otimizado dependendo da faixa de massas molares utilizada, bem como da função *kernel*, apresentando valores tão altos quanto $\beta = 3,84$ para PS (MAIER et al., 1998);
- Parâmetro de tempo dependente da massa molar (k): Parâmetro experimental na lei de escala que determina o tempo de relaxação de uma amostra de polímero de massa molar média M , conforme mostrado na Equação 2.17. Da mesma forma que α , este parâmetro pode ser determinado experimentalmente (MAIER et al., 1998) e dependerá da natureza do polímero em análise. Mesmo para um mesmo polímero, este parâmetro pode assumir valores diferentes (por exemplo, para PS, onde valores como $k = 1,05 \times 10^{-15}$ (RUYMBEKE et al., 2002) e $k = 6,919 \times 10^{-20}$ (MAIER et al., 1998) podem ser encontrados);
- Massa molar do monômero (M_0): Massa molar do monômero referente ao polímero utilizado na análise atual. Esta designação foi mantida devido ao seu uso nas referências (MAIER et al., 1998; THIMM et al., 1999) e deve ser utilizada a massa molar do monômero, no entanto, é importante ressaltar que ela pode ser diferente da massa da unidade de repetição (mero) na cadeia polimérica;
- Módulo de platô (G_0): Valor obtido na região do platô viscoelástico apresentado no módulo de armazenamento, $G'(\omega)$, para o qual existe um mínimo local no fator de perda, $\tan \delta$. Embora seja comum utilizar valores de referência encontrados na literatura (BRANDRUP et al., 1999), diferentes métodos podem ser usados para determinar o valor de G_0 se a faixa de frequência experimental for alta o suficiente (LIU et al., 2006). Se a massa molar entre emaranhamentos (M_e) for

conhecida, pode-se calcular o módulo de platô como

$$G_0 = \frac{4 \rho RT}{5 M_e}, \quad (3.1)$$

em que R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura e ρ é a densidade da amostra à temperatura T ;

- Massa molar entre emaranhamentos (M_e): Massa molar média entre restrições topológicas, conforme definido no modelo do tubo (LIU et al., 2006). Os valores encontrados na literatura para cada polímero (BRANDRUP et al., 1999) são comumente usados ou calculados a partir do módulo de platô.
- d) *Settings*: Na aba “*Generalized Analytical Relation*” esta área contém duas caixas de seleção com as opções de configuração para este método. Na aba “*Generalized Exponential Distribution*”, nesta área, está presente o botão “*Open settings menu*” que, quando pressionado, abre uma janela de configurações com diversas opções relacionadas ao modelo GEX. Essas funções são explanadas mais adiante neste trabalho;
- e) *Average MW's [g/mol] and ratio*: Neste campo são apresentados os valores numéricos da massa molar numérica média (M_n), da massa molar ponderal média (M_w), da massa molar z -média (M_z) e do índice de polidispersão, representado pela razão M_w/M_n (CANEVAROLO, 2002).
- f) *Graph*: Alguns gráficos podem ser plotados e as opções são selecionáveis através de um menu *pop-up* que é aberto ao clicar com o botão direito do *mouse* na área de gráficos. As opções são:
- *Plot estimated distribution*: Mostra a MWD calculada com o respectivo método. Ao final do cálculo, a distribuição é plotada automaticamente e, caso a visualização seja trocada para outro conjunto de dados, ela poderá ser acessada novamente através desta opção;
 - *Plot MWD distribution only*: Traça o gráfico de distribuição de massa molar dos dados abertos com a opção “*Open MWD*”;
 - *Plot MWD + estimated distribution*: Traça a distribuição aberta com a opção “*Open MWD*” junto com a distribuição calculada no mesmo plano;
 - *Plot relaxation spectrum/Plot dynamic moduli*: Representa graficamente os conjuntos de dados de entrada para a relação analítica generalizada e a distribuição exponencial generalizada, respectivamente;
 - *Plot dynamic moduli + fitted moduli*: Esta opção está disponível apenas para o método de distribuição exponencial generalizada e mostra os módulos dinâmicos resultantes do procedimento de ajuste feito ao conjunto de dados de entrada;
- g) *Menu de botões inferior*: Possui três botões comuns com as funções de executar o cálculo da MWD (“*RUN*”), limpar todas as variáveis e gráficos (“*CLEAR*”) e

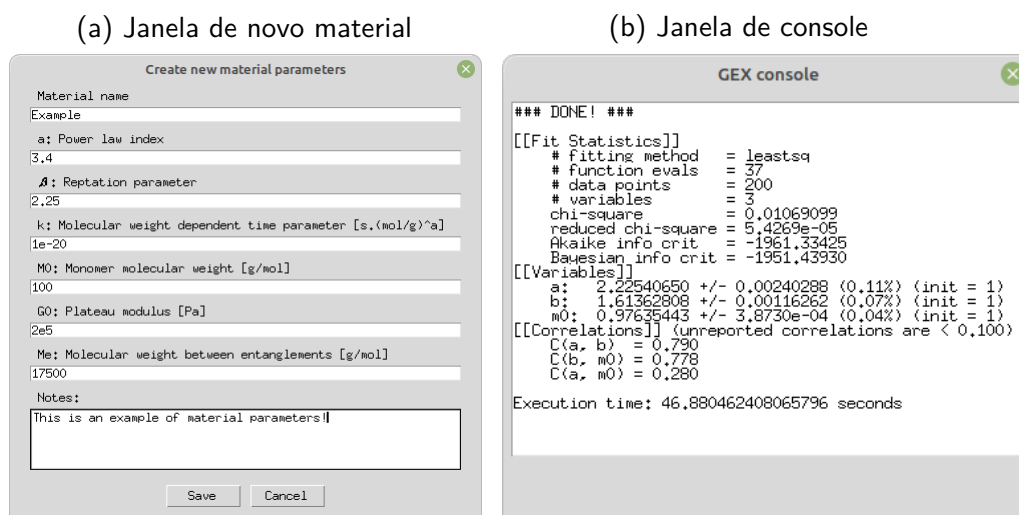


Figura 16 – Janelas de funções

exportar um arquivo com a MWD calculada (“EXPORT”). A aba “Generalized Exponential Distribution” possui dois botões adicionais, “CONSOLE”, que abre uma nova janela (mostrada na Figura 16b) com informações e parâmetros do procedimento de ajuste feito neste método, e “EXP. MOD.”, cuja função é exportar um arquivo com os módulos dinâmicos teóricos ajustados aos dados experimentais. O botão “EXPORT” passa a se chamar “EXP. MWD” para diferenciação.

3.2 Implementação computacional do modelo GAR

Com o espectro de relaxação e todos os parâmetros necessários disponíveis, a MWD é calculada através da Equação 2.28, de modo que a integral é implementada com o método `integrate.quad` da biblioteca SciPy (VIRTANEN et al., 2020). As massas molares médias M_n , M_w e M_z , representadas nas Equações 2.29a, 2.29b e 2.29c, respectivamente, também são computadas com a função `integrate.quad` da biblioteca SciPy.

Algumas questões referentes a este método devem ser levadas em consideração (THIMM et al., 1999):

- A relação analítica generalizada possui baixo custo computacional. Por exemplo, a determinação da MWD via regularização é baseada em um processo de otimização no qual, para cada etapa, deve ser realizado o cálculo integral representado na Equação 2.20. No entanto, o método da relação analítica generalizada contorna apenas o segundo problema inverso, de modo que o primeiro problema inverso (determinação do espectro de relaxação) ainda deve ser resolvido por outro método;
- Ao contrário do módulo de relaxação, dos módulos dinâmicos e da viscosidade complexa, o espectro de relaxação depende apenas das propriedades do polímero.

Todavia, a determinação do espectro de relaxação com o NLREG depende destes módulos, que por sua vez dependem da configuração experimental;

- Este método permite comparar e analisar a influência de parâmetros como β e α no resultado final, incluindo a solução por outros métodos (como regularização) para diferentes polímeros (THIMM; FRIEDRICH; HONERKAMP, 1999).

3.2.1 Configurações do modelo GAR

A área de configurações está localizada entre a área de parâmetros do modelo de reptação e a área das massas médias. A Figura 17a mostra esta área com dois *checkboxes* referentes às opções disponíveis ao usuário:

- *Subtract M_e* : Esta opção permite ao usuário deslocar todo o espectro de relaxação para a esquerda pelo fator $\tau_e = \tau(M_e)$, conforme apresentado na Equação 2.17 — consequentemente, toda a MWD resultante será deslocada para a esquerda pelo fator M_e . Considerando que o modelo de reptação é baseado no conceito de emaranhamento entre cadeias poliméricas assume-se que ele é válido apenas para massas molares acima de M_e de modo que na região abaixo deste valor os processos de relaxação são dominados exclusivamente pelos modos Rouse e portanto devem ser desconsiderados (THIMM et al., 2000). Outra opção para contornar este problema é deixar esta opção desmarcada e usar um valor de M_e duas vezes maior, o que equivale a alterar o limite inferior da Equação 2.20 e, portanto, na equação da relação analítica generalizada também, pela massa molar crítica M_c , que é aproximadamente $2M_e$ (LÉONARDI; ALLAL; MARIN, 2002);
- *Subtract Rouse modes*: Mesmo que o intervalo de tempos abaixo de τ_e seja desconsiderado (ou mesmo se o intervalo de tempo completo for utilizado), os modos Rouse ainda influenciam nos processos de relaxação no intervalo de tempo adjacente (THIMM et al., 2000). Estes modos podem ser subtraídos com esta opção que, quando marcada, abre uma janela de definição de parâmetros, mostrada na Figura 17b. Nesta janela, o usuário pode definir a inclinação da curva referente ao espectro Rouse — a teoria original assume $-0,5$ como inclinação padrão (ANKIEWICZ et al., 2016), porém há indícios de que esta inclinação pode variar ou até mesmo ser otimizada de acordo com a curva do espectro de relaxação (RUYMBEKE; LIU; BAILLY, 2007) — e em que faixa de tempo do espectro ocorrerá a subtração. O limite de subtração do espectro Rouse é dado em múltiplos de M_e .

3.3 Modelo GEX e ajuste multiobjetivo

Para que seja possível representar a MWD através do modelo GEX (Equação 2.31) é necessário estimar os valores dos parâmetros a , b e m_0 ; não quaisquer valores, mas aqueles que,

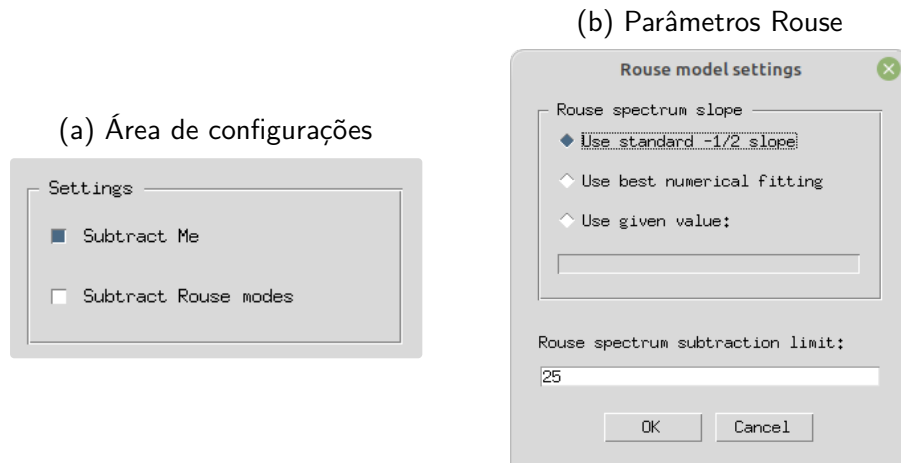


Figura 17 – Configurações do modelo GAR

quando aplicados aos modelos viscoelásticos, melhor reproduzam o comportamento observado experimentalmente. Para tanto, os modelos viscoelásticos para $G'(\omega)$ (Equação 2.18a) e $G''(\omega)$ (Equação 2.18b) devem ser expressos em função dos parâmetros GEX.

Isso pode ser feito através do espectro de relaxação, $h(\tau)$: se considerado o espectro de relaxação referente apenas ao mecanismo de reptação, utiliza-se a forma analítica dada pela Equação 2.33. Se considerados os processos Rouse, soma-se à forma analítica o espectro Rouse dado pela Equação 2.43. Como esta forma do espectro Rouse depende da distribuição de massa molar, é possível utilizar o modelo GEX (Equação 2.31), de tal maneira que o espectro $h_{Rouse}(\tau)$ também será função dos parâmetros a , b e m_0 . A incorporação do espectro de relaxação nos modelos de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ resulta em modelos paramétricos para o comportamento viscoelástico linear de um polímero.

A determinação dos parâmetros pode ser feita por meio de um processo de otimização chamado de ajuste multiobjetivo. Conforme Sawaragi, Nakayama e Tanino (1985), um problema de otimização multiobjetivo é formulado, por exemplo, da seguinte forma:

$$\text{minimize } f(x) = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_j(x)), \quad x \in X, \quad (3.2)$$

em que há j funções objetivo distintas a serem minimizadas simultaneamente e x é o vetor de variáveis de decisão que pertence ao subespaço X do espaço de variáveis de solução (MIETTINEN, 1999). No contexto deste problema, duas funções objetivo podem ser definidas através do χ^2 reduzido:

$$\chi_{G'}^2 = F_1 = \sum_i \frac{(G'_{teo,i} - G'_{exp,i})^2}{(G'_{exp,i})^2}, \quad (3.3a)$$

$$\chi_{G''}^2 = F_2 = \sum_i \frac{(G''_{teo,i} - G''_{exp,i})^2}{(G''_{exp,i})^2}, \quad (3.3b)$$

em que $G'_{exp,i}$ e $G''_{exp,i}$ são os módulos dinâmicos experimentais obtidos na faixa de frequências ω_i e $G'_{teo,i}$ e $G''_{teo,i}$ são os modelos paramétricos definidos para essa mesma faixa de frequências.

Busca-se então a solução Pareto ótima. Augusto, Bennis e Caro (2012) colocam, de forma simplificada, que uma solução é dita Pareto ótima se não há uma forma de melhorar um objetivo sem piorar pelo menos um dos outros. Portanto, deseja-se encontrar um conjunto de parâmetros $x_O = \{a_O, b_O, m_{OO}\}$ que minimize simultaneamente os valores de F_1 e F_2 .

Desta forma, a função objetivo a ser utilizada aqui é definida como

$$\text{minimize } F(x) = (F_1(x), \mu F_2(x)), \quad (3.4)$$

em que μ é o peso relativo da função objetivo referente ao ajuste do módulo de perda. Este fator é incluído por conta da diferença de magnitude (frequentemente na casa de uma ordem de grandeza) entre os módulos de armazenamento e de perda, principalmente na região de baixas frequências. A inclusão do peso relativo pode ser vista como um caso particular da soma ponderada das funções objetivo, porém, como apenas uma delas é submetida a esse fator, a função $F(x)$ acaba por se caracterizar como um modelo híbrido (COLLETTE; SIARRY, 2013).

As integrais das Equações 2.18a e 2.18b são calculadas numericamente usando o método `integrate.quad` da biblioteca SciPy (VIRTANEN et al., 2020). Para o procedimento de otimização foi utilizada a biblioteca `lmfit`. Um objeto `Minimizer` foi criado com base na função definida pela Equação 3.4 e então usado com o método `minimize()`, mantendo o algoritmo padrão Levenberg-Marquardt para o ajuste (NEVVILLE et al., 2016).

3.3.1 Configurações do modelo GEX

Na aba “*Generalized Exponential Distribution*”, ao clicar no botão “*Open settings menu*” — localizado na área denominada “*Settings*”, que fica entre a área de parâmetros do modelo de reptação e a área de massas molares médias — uma janela de configurações (representada na Figura 18) é aberta, apresentando ao usuário as opções disponíveis.

- *Frequency window*: Uma discussão essencial dentro deste problema diz respeito à faixa de frequência experimental necessária para uma reconstrução fidedigna da MWD (CARROT; GUILLET, 1997). Os modelos viscoelásticos das Equações 2.18a e 2.18b não levam em consideração os modos Rouse, o que pode ter impacto na solução numérica do problema inverso. Como já citado, o espectro de relaxação possui uma região que, mesmo dominada pelos processos de reptação, sofre influência dos mecanismos decorrentes das cadeias de menor massa molar (THIMM et al., 2000). Uma alternativa é selecionar apenas uma parte dos módulos dinâmicos experimentais dentro de uma janela de frequência, visando excluir uma parcela dos módulos onde há maior influência dos modos Rouse (NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002). Mesmo incluindo numericamente os processos Rouse (Equações 2.22 e 2.41), pode não ser interessante utilizar a totalidade da janela de frequências disponível, por exemplo, se houver uma grande quantidade de pontos ou por uma má representação dos modelos viscoelásticos nas regiões de extremidade

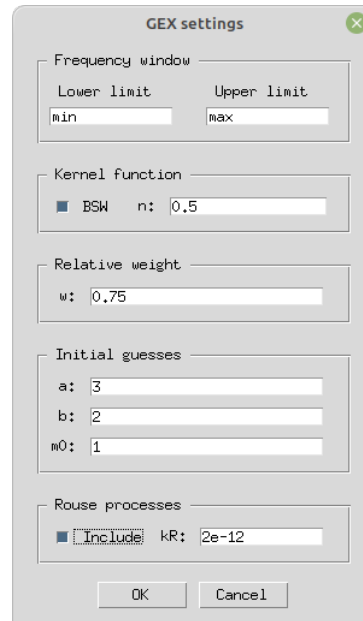


Figura 18 – Janela de configurações do modelo GEX

(frequências muito altas ou muito baixas). O *software* PolyWeight permite alterar esta janela definindo os limites dessa janela de frequências para a qual o ajuste será realizado. Os valores padrão, “*min*” e “*max*”, indicam a utilização dos módulos experimentais na totalidade;

- *Kernel function*: Altera a função de relaxação para o *kernel* BSW, de modo que a função representada pela Equação 2.40 é aplicada aos modelos viscoelásticos (Equações 2.18a e 2.18b) para o ajuste. Quando ativada, esta opção habilita o campo referente ao parâmetro n para que o usuário digite um valor. Se essa opção estiver desmarcada, esse campo permanece desabilitado e o PolyWeight irá considerar o espectro de relaxação com o *kernel* simplificado (Equação 2.33);
- *Relative weight*: Na Equação 3.4, o peso relativo μ pondera a influência do ajuste do módulo de perda em relação ao ajuste do módulo de armazenamento. Com o valor padrão, $\mu = 1$, o *software* assume que ambos os ajustes têm o mesmo peso;
- *Initial guesses*: Os parâmetros da distribuição GEX são inicializados com valores padrão ($a = b = m_0 = 1$). Estes campos permitem que se altere as estimativas iniciais dos parâmetros e, conseqüentemente, a busca no espaço de soluções. No caso do parâmetro m_0 , o valor padrão inicial e o valor inserido em seu respectivo campo na janela de configurações são multiplicados por um fator 10^5 ;
- *Rouse processes*: Adiciona os mecanismos de relaxação do modelo Rouse. Como o modelo GEX assume uma forma paramétrica para a MWD, o espectro Rouse pode ser calculado com a Equação 2.43 e então adicionado ao espectro de reptação (Equação 2.33 ou 2.40) para utilização nos modelos viscoelásticos (Equações 2.18a e 2.18b) e, posteriormente, para o ajuste. Quando habilitada, esta função ativa o

campo no qual o usuário pode inserir o valor da constante k_R do modelo Rouse. O valor padrão $k_R = 2 \times 10^{-12}$ é sugerido por Nobile e Cocchini (2008) para poliestireno.

4 Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os dados utilizados para caracterização com o PolyWeight. Três tipos de dados foram empregados: um conjunto de dados sintéticos (com informações de três distribuições de massa molar diferentes), um conjunto de dados extraídos da literatura e os dados experimentais, estes obtidos especificamente para este trabalho.

4.1 Dados sintéticos

Como forma de avaliar a implementação computacional do *software* PolyWeight, foram criados três conjuntos de módulos dinâmicos sintéticos: dois baseados em uma distribuição GEX e um baseado em uma distribuição log-normal (CARROT; GUILLET, 1997), definida como

$$w_{LN}(M) = \frac{1}{\sigma_{LN}\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\ln M - \ln M_{LN})^2}{2\sigma_{LN}^2}\right], \quad (4.1)$$

em que σ_{LN} e M_{LN} são os parâmetros ajustáveis. Os conjuntos de dados foram gerados em um [Jupyter Notebook](#)¹ de acordo com as seguintes etapas:

- Definir um conjunto de parâmetros da distribuição GEX, $p_{GEX} = \{a, b, m_0\}$, um conjunto de parâmetros da distribuição log-normal, $p_{LN} = \{\sigma_{LN}, M_{LN}\}$ e um conjunto de parâmetros do modelo de reptação, $p_{rept} = \{\alpha, \beta, k, M_0, G_N^0, M_e\}$. Note-se que, apesar de estes parâmetros não se referirem a um polímero específico, seus valores foram escolhidos com base em valores reais encontrados na literatura para polímeros reais (WASSERMAN, 1995; MAIER et al., 1998; NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002);
- Gerar um vetor de massas molares logaritmicamente espaçado, $M_{synth} = [10^4, 10^6]$, com 100 pontos e calcular o vetor de tempos de relaxação, τ_{synth} , de acordo com a Equação 2.17;
- Gerar duas MWD's:
 - Uma distribuição GEX, $w_{GEX}(p_{GEX}, M_{synth})$, de acordo com a Equação 2.31;
 - Uma distribuição log-normal, $w_{LN}(p_{LN}, M_{synth})$, utilizando a Equação 4.1;
- Calcular os espectros de relaxação, $h_{GEX}(p_{rept}, \tau_{synth})$ e $h_{LN}(p_{rept}, \tau_{synth})$, de acordo com a Equação 2.30;
- Gerar um vetor de frequências logaritmicamente espaçado, $\omega_{synth} = [10^{-3}, 10^3]$, com 100 pontos e calcular os módulos dinâmicos, $\{G'_{GEX}(\omega_{synth}), G''_{GEX}(\omega_{synth})\}$

¹ Ambiente de desenvolvimento Python. Cadernos disponíveis no [GitHub](#).

e $\{G'_{LN}(\omega_{synth}), G''_{LN}(\omega_{synth})\}$, utilizando as equações 2.18a e 2.18b para ambos os espectros de relaxação;

- Gerar três arquivos .txt contendo os módulos dinâmicos:
 - $dataset1 = \{\omega_{synth}, G'_{GEX}(\omega_{synth}), G''_{GEX}(\omega_{synth})\}$;
 - $dataset2 = \{\omega_{synth}, G'_{GEX}(\omega_{synth}) + \epsilon, G''_{GEX}(\omega_{synth}) + \epsilon\}$, em que ϵ é um ruído gaussiano;
 - $dataset3 = \{\omega_{synth}, G'_{LN}(\omega_{synth}), G''_{LN}(\omega_{synth})\}$.

4.2 Dados da literatura

Para testar a funcionalidade do *software* com dados de diferentes fontes, resultados de reometria de poliestireno (PS) foram extraídos da literatura (LAUN et al., 2005). Além das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra denominada PS1, também foi utilizada a curva de MWD obtida por GPC e os valores dos parâmetros do modelo de reptação presentes na referência.

4.3 Dados experimentais

Foram utilizadas três amostras de poliestireno (PS) com massas molares diferentes da empresa Sigma-Aldrich, todos adquiridos na forma de *pellets*. Os códigos do fabricante e os valores estimados para a massa molar ponderal média são descritos na tabela 2 (o fabricante informa o valor estimado de M_n apenas para o PS 441147).

Para fins de simplificação, as amostras são referidas neste trabalho pela nomenclatura dada na coluna “Nome” da Tabela 2.

Nome	Código	\overline{M}_w [10^5 g mol $^{-1}$]	\overline{M}_n [10^5 g mol $^{-1}$]
PS192	430102	1,92	—
PS280	182427	2,8	—
PS350	441147	3,5	1,7

Fonte: *Sigma-Aldrich*

Tabela 2 – Amostras de PS Sigma-Aldrich

4.3.1 Moldagem por injeção

Os polímeros em *pellets* foram submetidos a um processo de moldagem por injeção em uma injetora de pistão Thermo ScientificTM modelo HAAKETM MiniJet II. Dessa forma foram produzidos corpos de prova em forma retangular com dimensões $60 \times 12,6 \times 3,2$ mm. O procedimento foi realizado utilizando uma temperatura de 240 °C na câmara de amolecimento

para o PS192, 260 °C na câmara de amolecimento para o PS280 e o PS350 e 40 °C no molde para todos os casos. As pressões de injeção foram 600 bar durante 10 segundos e 400 bar para recalque durante 10 segundos.

4.3.2 Reometria

As medições reológicas (SAOS) foram realizadas em duplicata em um reômetro oscilatório da marca Anton Paar modelo Physica MCR 101 utilizando-se uma geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro e distância fixa entre placas (*gap*) de 1 mm. Os corpos de prova moldados por injeção foram divididos em três partes (cada uma com dimensões 20 × 12,6 × 3,2 mm), de tal modo que cada parte poderia ser utilizada para uma análise.

O regime viscoelástico linear foi determinado através de um experimento de varredura de tensões/deformações. Os experimentos em regime oscilatório foram realizados utilizando varredura de frequências compreendendo uma faixa de 0,5 a 500 rad s⁻¹ com deformação controlada de 3% e temperaturas isothermas de 170 °C a 230 °C ($\Delta T = 10$ °C). Não foi possível utilizar temperaturas inferiores a 170 °C devido ao comportamento demasiadamente elástico dos polímeros.

As curvas mestras, determinadas com base na equação WLF (Equação 2.19), foram obtidas com o *software* RepTate (BOUDARA; READ; RAMÍREZ, 2020), utilizando cada temperatura isoterma como referência, totalizando 7 curvas mestras para cada PS.

4.3.3 Cromatografia por exclusão de tamanho

As análises foram realizadas em um cromatógrafo de exclusão de tamanho Viscotek, constituído de um módulo de GPCmax VE-2001 (bomba, desgaseificador e auto-*sampler*) e sistema de multi-detectores TDA-302 (UV, RI, viscosímetro e a dispersão de luz). O sistema conta com um conjunto de 4 colunas (Shodex KF-806L, KF-805L, KF-804L e KF-803L), com fase estacionária constituída de microesferas de copolímeros de estireno-divinil benzeno. A temperatura das colunas foi mantida em 25 °C. O solvente tetrahidrofurano (THF) foi usado como fase móvel a uma vazão de 1 mL/min. As soluções com concentração de 5 mg/mL foram injetadas com volume de 150 µL e fluxo de solvente de 1 mL/min.

5 Resultados e discussão

A metodologia apresentada até agora foi implementada para analisar dados reológicos de polímeros sintéticos e reais. Enquanto o modelo GEX do *software* PolyWeight permite usar diretamente os dados de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, o modelo GAR requer o uso do espectro de relaxação, $h(\tau)$, que foi obtido usando o *software* NLREG (WEESE, 1993). Optou-se por esta alternativa em detrimento da solução em Python (pyReSpect — (SHANBHAG, 2019)) por se tratar de uma solução computacionalmente bem documentada e com artigos de referência para comparação.

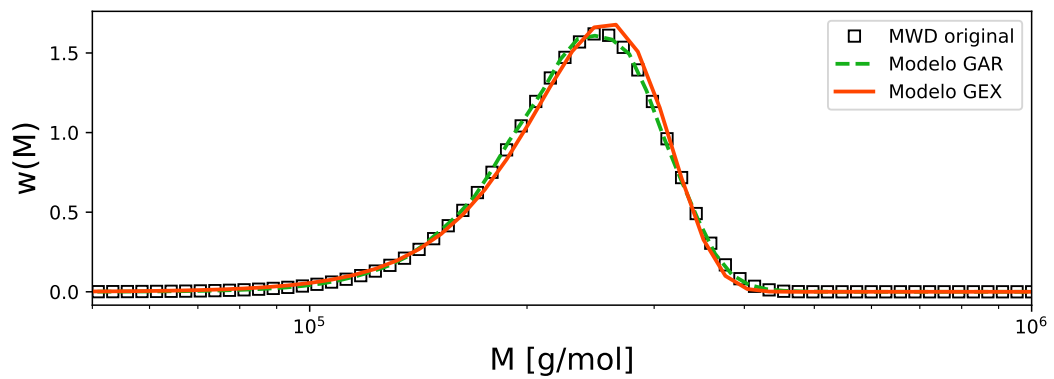
A incerteza dos resultados é expressa apenas para os dados de GPC e para os valores obtidos com o modelo GEX (neste último caso as incertezas são provenientes do ajuste dos parâmetros do modelo). Isso ocorre pois, no caso dos valores pré-determinados, são utilizados valores exatos de parâmetros para os cálculos. No modelo GAR a incerteza do espectro de relaxação não foi considerada no cálculo da relação analítica. No caso dos dados da literatura, os autores não fornecem as incertezas em seus resultados.

5.1 Dados sintéticos

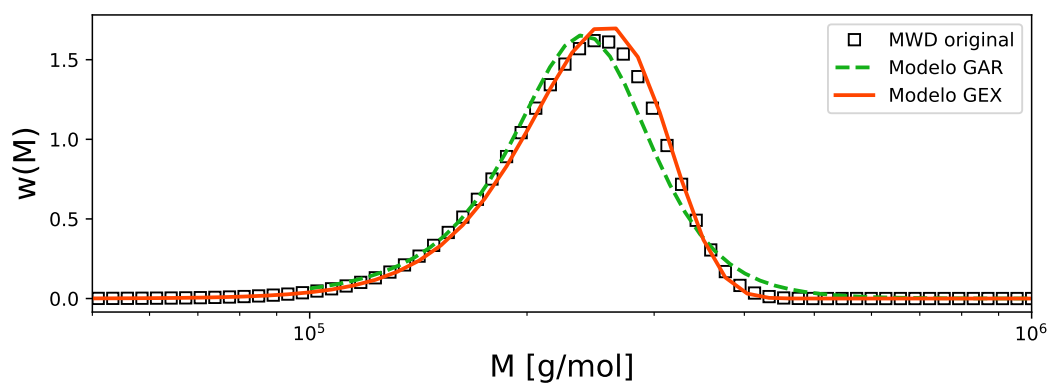
As MWD's resultantes do *software* PolyWeight para os três conjuntos de dados podem ser vistas na Figura 19. Além da comparação gráfica, é possível realizar uma comparação numérica entre as massas molares médias, conforme pode ser visto na Tabela 3. Os chamados valores pré-determinados foram calculados no próprio *script* de geração dos dados — para o dataset1 e o dataset2, o conjunto de parâmetros p_{GEX} escolhido para a criação das distribuições sintéticas foi utilizado nas Equações 2.32a, 2.32b e 2.32c; para o dataset3, foram utilizados o conjunto de parâmetros p_{LN} e as Equações 2.29a, 2.29b e 2.29c.

Como os dados sintéticos foram gerados em uma faixa estreita de frequências, considerando somente os processos de reptação, não foi necessário incluir os modos Rouse nas configurações do *software*. No modelo GEX foram utilizadas as configurações padrão: o *kernel* simplificado e os palpites iniciais pré-definidos foram mantidos. O peso relativo foi mantido em 1.

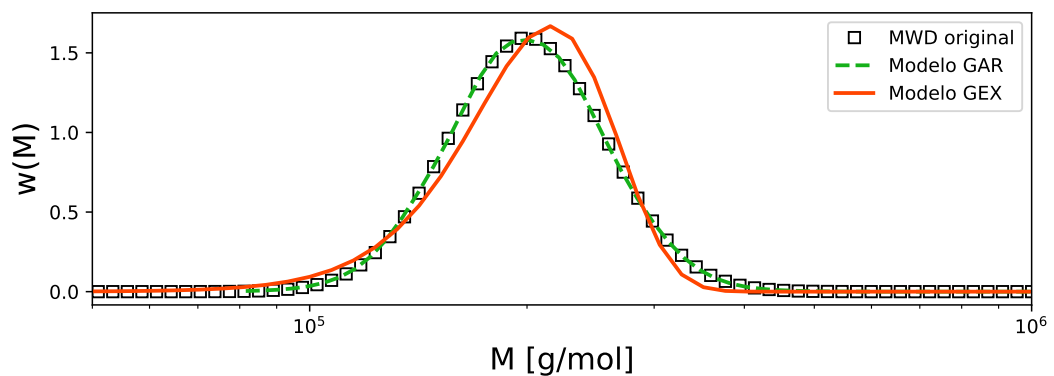
Os resultados indicam forte concordância entre comparação gráfica e análise numérica. No caso do dataset1 e do dataset3, ambos os modelos resultaram em valores próximos, com erro abaixo de 10% em comparação com as massas molares médias pré-determinadas. Graficamente, o dataset3 mostra o desvio mais notável entre o modelo GEX e a distribuição log-normal original, o que é esperado devido à natureza e forma distintas das curvas. No entanto, de forma geral, o modelo GEX consegue fazer uma representação razoável da distribuição. No dataset2,



(a)



(b)



(c)

Figura 19 – MWD's de acordo com o PolyWeight para os dados sintéticos: (a) dataset1, (b) dataset2 e (c) dataset3

a diferença mais significativa em comparação com o dataset1 reside na incerteza do modelo GEX. Apesar dessa diferença, a análise gráfica mostra que o modelo reproduz com sucesso a distribuição.

Método	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
dataset1: Distribuição GEX				
Pré-determinado	2,21	2,38	2,53	1,07
Modelo GAR	2,37	2,52	2,65	1,06
Modelo GEX	$2,19 \pm 0,01$	$2,37 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,01$
dataset2: Distribuição GEX + ruído				
Pré-determinado	2,21	2,38	2,53	1,07
Modelo GAR	2,40	2,59	2,82	1,08
Modelo GEX	$2,2 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,9$	$1,07 \pm 0,04$
dataset3: Distribuição log-normal				
Pré-determinado	2,06	2,19	2,34	1,06
Modelo GAR	2,06	2,19	2,34	1,06
Modelo GEX	$1,89 \pm 0,02$	$2,03 \pm 0,02$	$2,15 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,01$

Tabela 3 – Dados sintéticos: massas molares médias

5.2 Dados da literatura

Para a análise dos dados de Laun et al. (2005) com o modelo GEX, algumas configurações foram necessárias. O valor do peso relativo foi determinado pela análise da contribuição de cada porção da função de otimização, representada na Equação 3.4, de modo que este valor representa o ponto em que os módulos de armazenamento e perda têm aproximadamente o mesmo impacto no ajuste dada a diferença de magnitude entre eles (vide Figura 20). Da mesma forma, as estimativas iniciais para os parâmetros a , b e m_0 foram determinadas com base na análise dos resultados do ajuste. A seleção desses valores depende do conhecimento prévio do usuário sobre as características e reologia específicas do polímero. Consequentemente, a eficácia e a fidelidade do modelo GEX estão intrinsecamente ligadas a estas escolhas iniciais.

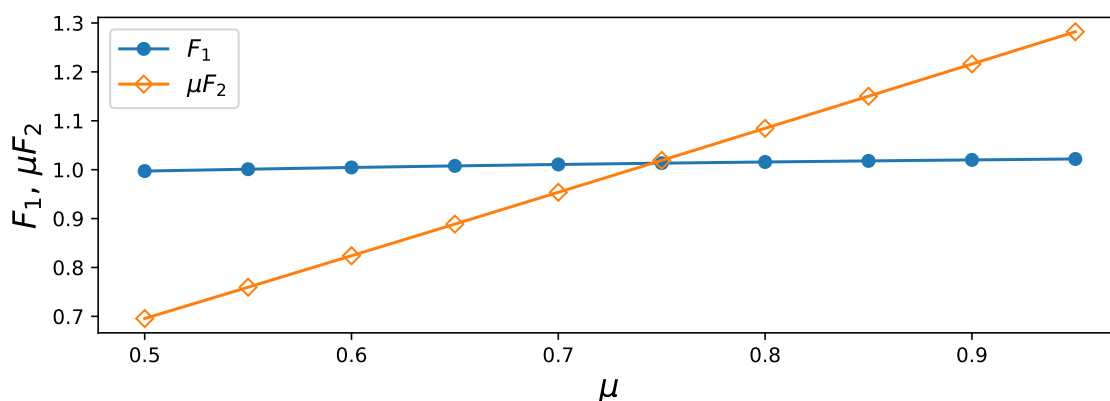


Figura 20 – Análise do peso relativo no ajuste multiobjetivo

Em contraste com os dados do GPC, a Figura 21 exhibe as MWD's obtidas do *software* PolyWeight. Ao mesmo tempo, a Tabela 4 apresenta as massas molares médias resultantes.

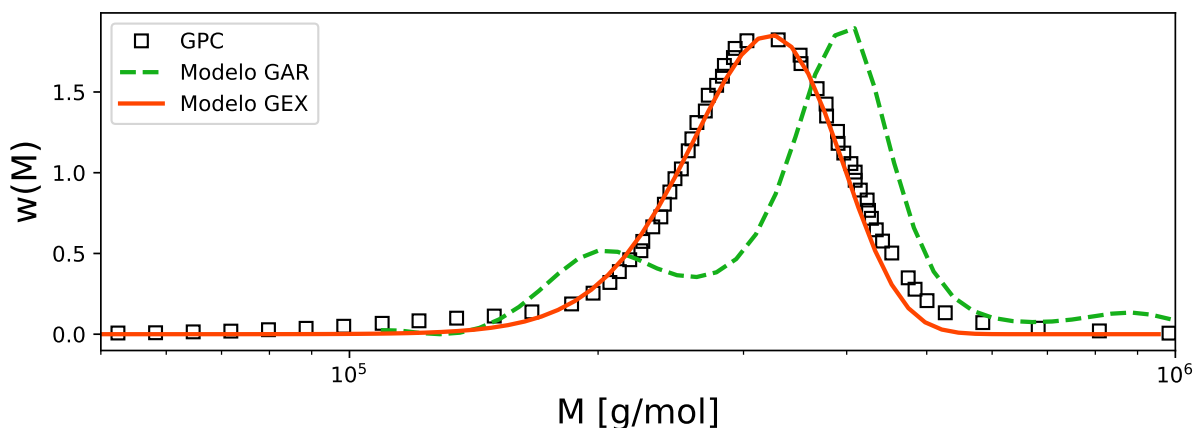


Figura 21 – MWD's de acordo com o PolyWeight para os dados da literatura

Método	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
GPC	2,65	3,13	3,51	1,18
Modelo GAR	3,8	4,45	5,35	1,17
Modelo GEX	$2,85 \pm 0,02$	$3,01 \pm 0,02$	$3,15 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,01$

Tabela 4 – Dados da literatura: massas molares médias

A Figura 22 mostra o ajuste dos módulos dinâmicos ao modelo GEX, suscitando uma discussão mais aprofundada. Optou-se por utilizar uma janela de frequências dos módulos dinâmicos dentro do intervalo $[10^{-3}, 10^2]$ rad s $^{-1}$; os modos Rouse foram incluídos com o valor padrão da constante k_R . Observa-se uma excelente concordância do modelo teórico em toda a janela de frequências.

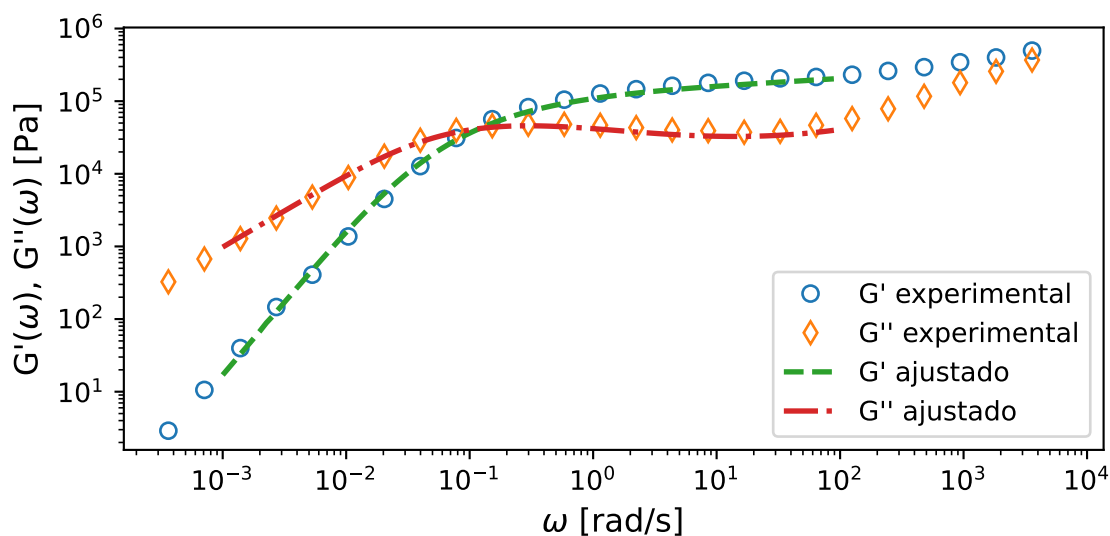


Figura 22 – Módulos dinâmicos de acordo com o modelo GEX

Durante as análises com o PolyWeight foi possível corroborar as conclusões apresentadas por Nobile e Cocchini (2008). A utilização de um *kernel* simplificado em conjunto com o modelo teórico para os processos Rouse, apesar de prover uma boa descrição do comportamento viscoelástico dos dados, não foi capaz de representar corretamente a polidispersão da MWD em comparação com os resultados de GPC. O *kernel* BSW foi empregado, com o valor de $n = 0,25$ definido conforme indicado por Nobile e Cocchini (2008), de forma que, valores maiores de n acarretaram resultados próximos aos provenientes do *kernel* simplificado.

O modelo GEX aproximou-se, tanto numericamente (no que diz respeito às massas molares médias) quanto graficamente, dos resultados determinados via GPC. Os resultados do PolyWeight também estão próximos daqueles determinados pelo trabalho de Nobile e Cocchini (2008). Contudo, esta referência não inclui a MWD resultante, dificultando uma comparação direta com o obtido neste estudo. Observa-se que, o ajuste de uma distribuição monodispersa como a implementada no *software*, a uma MWD composta por mais de um modo, ocasiona massas molares médias dentro de uma faixa mais estreita, o que é evidenciado pelo índice de polidispersão resultante.

De maneira geral, analisando-se a Figura 21, observa-se que o modelo GEX aproxima-se corretamente da posição e da largura do pico da distribuição em comparação com a curva de GPC, enquanto o modelo GAR parece representar bem a largura da MWD como um todo.

A MWD obtida a partir do modelo GAR apresenta picos menores posicionados ao lado de um pico maior na distribuição. A ausência de uma metodologia padronizada nas referências dificulta a disponibilidade de dados de outras análises utilizando este modelo para comparação, principalmente com amostras poliméricas puras (sem mistura de polímeros de diferentes massas molares). Consequentemente, é um desafio determinar a fonte exata destes picos adicionais. É possível que a análise de GPC não tenha identificado corretamente esses picos adicionais ou eles sejam provenientes do próprio modelo GAR; um olhar atento ao trabalho de Nobile e Cocchini (2008) revela que a distribuição não é, de fato, monodispersa, sugerindo que a MWD pode ser composta de modos menos expressivos (além da distribuição principal) que acabam por se sobrelevar no espectro de relaxação.

A Figura 23 apresenta o espectro obtido com o programa NLREG utilizando os módulos dinâmicos extraídos da literatura. É possível observar algumas ondulações na curva que, mesmo após a subtração dos modos Rouse, originam os picos adicionais na distribuição mostrada na Figura 21.

Outros dois espectros são representados na Figura 23 para comparação: O espectro calculado com o NLREG utilizando os módulos ajustados provenientes do modelo GEX — no qual notam-se algumas ondulações semelhantes ao espectro original, porém com uma região terminal suavizada — e o espectro calculado pelo próprio modelo GEX, que mostra a tendência do espectro original, porém com a curva toda suavizada.

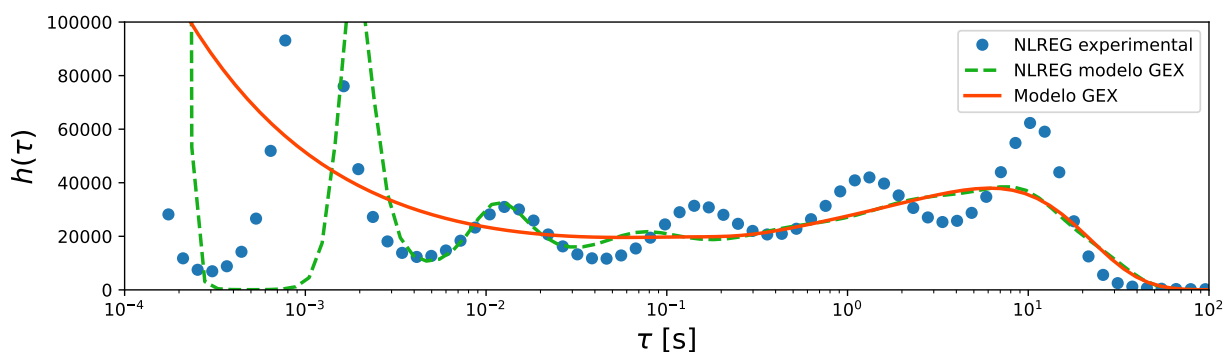


Figura 23 – Espectro de relaxação calculado no modelo GEX

Mesmo utilizando o espectro suavizado oriundo do modelo GEX, o modelo GAR não provê uma boa estimativa para a distribuição de massa molar, como pode ser visto na Figura 24. Como este caso não apresenta as ondulações provenientes do NLREG, supõe-se que esse efeito seja causado pela utilização de um *kernel* simplificado.

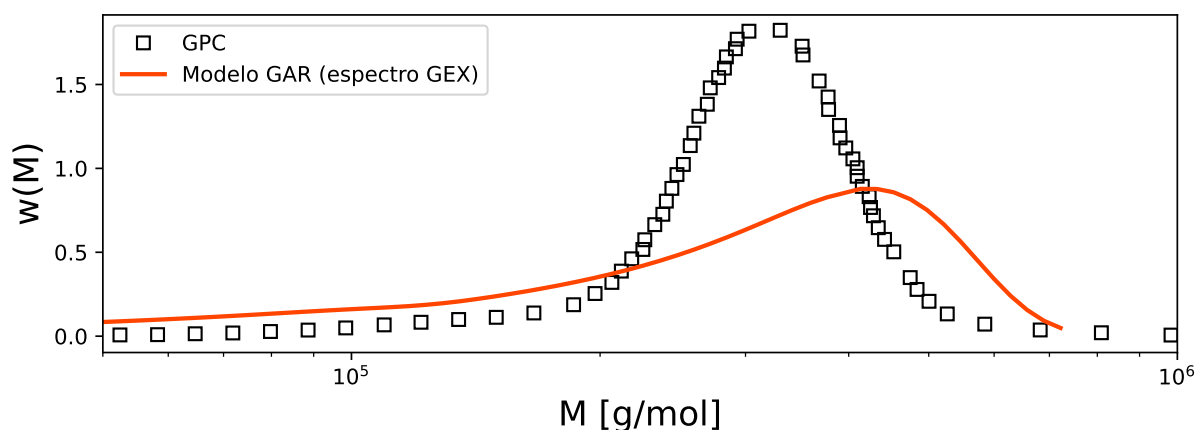


Figura 24 – MWD de acordo com o PolyWeight utilizando espectro GEX

5.3 Dados experimentais

Os dados referentes aos polímeros apresentados na seção 4.3 (PS192, PS280 e PS350) foram submetidos à análise com o *software* PolyWeight.

O modelo GAR não foi capaz de prover uma descrição aceitável para a MWD de nenhum dos três polímeros em comparação com os dados de GPC. Isso pode ocorrer por vários motivos; por exemplo, uma região de platô mal ou pouco definida e a ausência de dados obtidos a temperaturas mais baixas pode influenciar na caracterização de alguns processos de relaxação (devido ao comportamento elástico dos polímeros abaixo de 170 °C, não foi possível obter dados de reometria mais próximos à temperatura de transição vítrea). No entanto, de

forma similar aos picos adicionais apresentados no resultado do modelo GAR para os dados da literatura, esta questão permanece em aberto, carecendo de uma investigação mais profunda. Assim sendo, apenas o modelo GEX foi empregado.

A fim de se verificar as condições experimentais mais adequadas para caracterizar as MWD's dos polímeros (assumindo os resultados de GPC como o padrão para comparação), optou-se por fixar os valores dos parâmetros de reptação para todas as análises. Foram utilizados os valores descritos por Thimm et al. (1999) para PS. Sobre as configurações do modelo GEX: foi utilizada a faixa completa de frequências, *kernel* exponencial simples, peso relativo $\mu = 1$ e modos Rouse com $k_R = 2 \times 10^{-12}$.

Os resultados e suas respectivas discussões serão apresentados em duas partes: os resultados de GPC, que serão utilizados como padrão para comparação dos valores oriundos do PolyWeight e então os valores obtidos com o *software* para as massas molares médias em conjunto com as curvas de MWD. Em função do elevado número de resultados, alguns serão utilizados como exemplo, enquanto outros serão apenas citados. No entanto, os resultados em sua totalidade podem ser vistos no apêndice A deste trabalho.

5.3.1 Resultados de GPC

Os resultados de GPC dos polímeros puros podem ser vistos na Tabela 5. Tanto as amostras de polímero puro (em *pellets*) quanto as amostras utilizadas na reometria foram submetidas a análise a fim de se verificar a degradação da massa molar. Estes resultados podem ser vistos nas Tabelas 6, 7 e 8.

Os erros de medição de SEC/GPC devem ser mencionados aqui. Diversos fatores podem levar a erros sistemáticos e aleatórios, tais como variações de fluxo, ruídos UV, problemas com detector RI, calibração inadequada, etc. Notas técnicas apontam que a cromatografia com THF como solvente pode levar a desvios de até 24% na reprodutibilidade das massas molares médias¹, enquanto um desvio de 1% no fluxo pode ocasionar erros da ordem de 20% na estimativa de M_w ². Erros sistemáticos podem, tipicamente, assumir valores na ordem de 10%³.

Na ausência de informações mais detalhadas sobre estes aspectos, foi utilizado o desvio padrão das médias determinadas por GPC como estimativa para as incertezas.

5.3.2 Resultados obtidos com o PolyWeight

Os resultados apresentados aqui seguem algumas denominações, tanto no texto quanto nos gráficos:

¹ www.agilent.com/cs/library/brochures/br-gpc-sec-polymers-biopolymers-proteins-5994-5935en-agilent.pdf

² www.agilent.com/Library/applications/HPI_Compendium - Chemical and Specialty Gas.pdf

³ www.chromatographyonline.com/view/tips-tricks-gpcsec-systematic-errors-gpcsecgfc

Amostra	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
PS192	$0,5 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,5$
PS280	$0,8 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
PS350	$1,2 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,5$

Tabela 5 – Resultados de GPC para os polímeros em *pellets*

T [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$0,7 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,5$
180	$0,4 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$3 \pm 0,5$
190	$0,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,5$
200	$0,3 \pm 0,3$	$1 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
210	$0,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,5$
220	$0,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,5$
230	$0,3 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$

Tabela 6 – PS192: Resultados de GPC após reometria em temperatura T

T [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$0,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
180	$0,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$3 \pm 0,5$
190	$0,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,5$
200	$0,3 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,5$
210	$0,4 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,5$
220	$0,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,5$
230	$0,4 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,5$

Tabela 7 – PS280: Resultados de GPC após reometria em temperatura T

- *GPC pellets*: Também referido como “GPC do polímero não processado”, é o resultado dos ensaios cromatográficos para os polímeros puros (em *pellets*), utilizados como referência para os demais resultados;
- *GPC pellets + std*: Faixa de incerteza da medição associada aos ensaios cromatográficos;
- *GPC reom.*: Também chamado de “GPC do polímero pós-processamento”, é o resultado das análises para as amostras após a reometria;
- *PolyWeight WLF*: Resultado do PolyWeight utilizando como entrada as curvas mestras calculadas com a temperatura de referência T_{ref} ;
- *PolyWeight iso.*: Resultado do PolyWeight utilizando os módulos dinâmicos obtidos à temperatura T (curvas isotermas).

A comparação dos resultados provenientes do *software* com os resultados de GPC foi feita por meio de testes de hipótese. Neste caso, a significância estatística dos dados foi

T [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$0,5 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,5$
180	$1 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,5$
190	$0,9 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,5$
200	$0,9 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$	$5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,5$
210	$0,5 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,5$
220	$0,6 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,5$
230	$0,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,5$

Tabela 8 – PS350: Resultados de GPC após reometria em temperatura T

analisada com o teste de Welch, com o qual avalia-se a hipótese de que a média de dois grupos é estatisticamente idêntica, considerando, além da própria média, características como o tamanho da amostra e o desvio padrão (ASSIS; SOUSA; LINHARES, 2020). O teste foi realizado considerando um nível de significância de 5%. Optou-se por realizar estes testes em função do comportamento evidente das médias que, graficamente, parece se reproduzir para os três diferentes polímeros.

A Figura 25 mostra os resultados para a massa molar numérica média. Nota-se que o valor de M_n a todas as temperaturas das amostras pós-reometria ficam próximos à média do polímero não processado (considerando as incertezas, para praticamente todos os casos).

Para os resultados do PolyWeight, observa-se que diversos valores aproximam-se da média determinada por GPC. Ao aplicar o teste de hipótese a estes valores, comparando-os com a média obtida com GPC, constata-se que não há diferença estatisticamente significativa em relação à massa molar numérica média do polímero não processado para nenhum caso. Isso pode indicar que os processos de degradação têm menor influência na estimação de M_n , tanto via GPC quanto por reologia analítica.

Apesar disso, é evidente que há uma variação do valor de M_n com a temperatura. A Figura 26 mostra o ajuste de uma função de primeiro grau para os dois casos (resultado com curvas mestras e com curvas isotermas) para o PS280, considerando um nível de confiança de 95%.

Na Figura 26a, observa-se que a faixa de incerteza do ajuste contempla uma reta de inclinação nula, sugerindo que, quando utilizadas as curvas mestras, a temperatura de referência pouco influencia na estimativa de M_n . Por outro lado, se utilizadas curvas isotermas, a temperatura de análise terá uma influência significativa no resultado, como mostrado na Figura 26b.

Os resultados do PolyWeight para um mesmo polímero quando comparados entre si (por exemplo, o resultado da curva isoterma do PS192 a 200°C vs. o resultado da curva mestre do PS192 com $T_{ref} = 200^\circ\text{C}$), também apresentam uma concordância no teste de hipótese, com exceção dos resultados a 170°C. Este comportamento se reproduz para os três polímeros

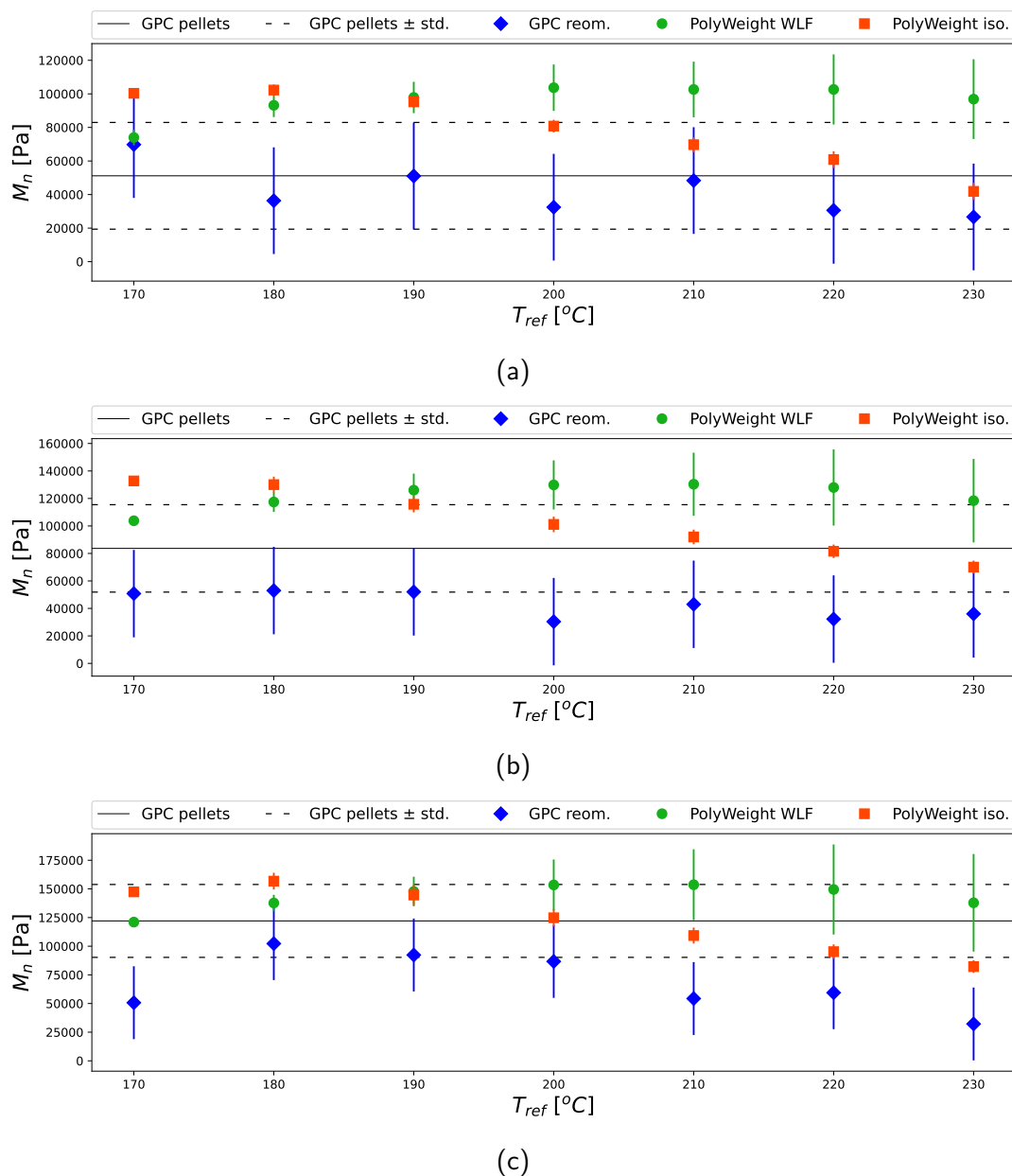


Figura 25 – M_n de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.

(PS192, PS280 e PS350).

A massa molar ponderal média, M_w , exprime uma tendência diferente, como pode ser visto na Figura 27. A determinação de M_w indica maior suscetibilidade tanto às temperaturas de análise quanto à massa molar do polímero — quanto maior a massa molar, menor a temperatura de referência deve ser. Isso pode ser verificado pelos valores próximos à referência (média determinada por GPC do polímero não processado).

O teste de hipótese aponta que os resultados do PolyWeight utilizando as curvas mestras não tem diferença estatisticamente significativa em relação à referência para todos os polímeros, com exceção dos valores obtidos a $T_{ref} = 170^\circ\text{C}$ para os três poliestirenos. Em contrapartida, a utilização de curvas isotermas requer uma análise caso a caso da significância

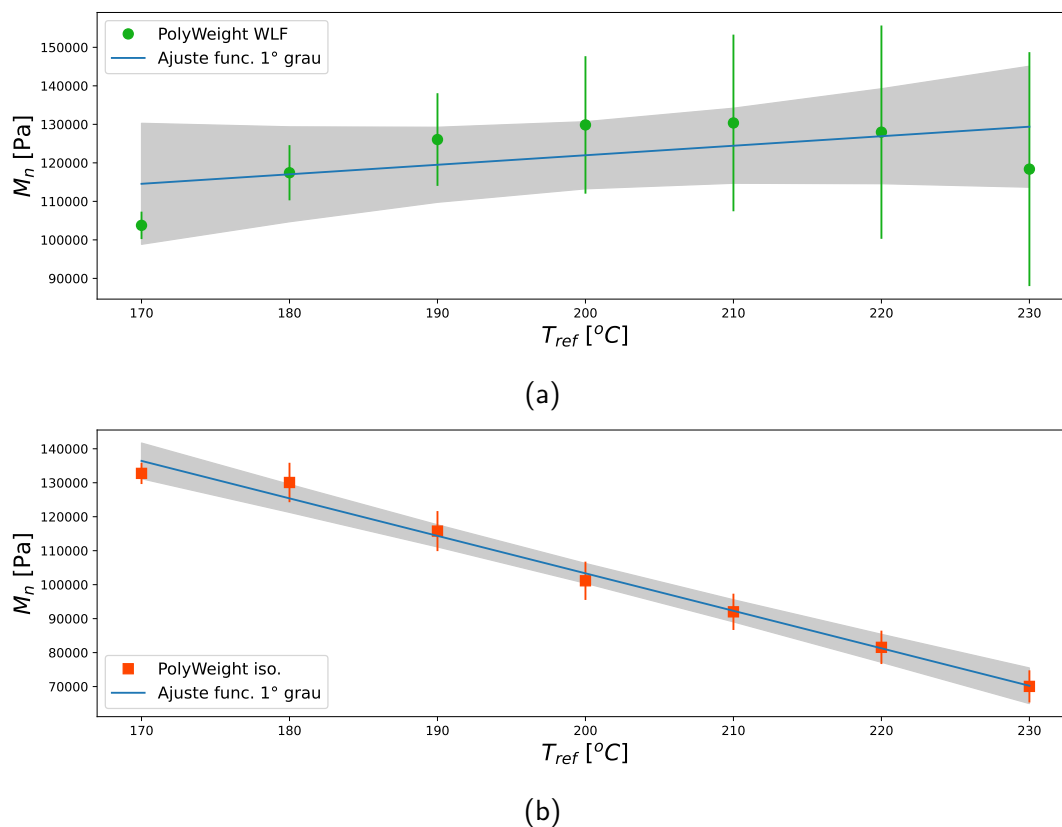


Figura 26 – Ajuste linear de M_n para PS280

estatística: para o PS192, os resultados que podem ser considerados iguais são obtidos a 180 e 190°C; para o PS280, 170 e 180°C; para o PS350 apenas 170°C. Quando comparados entre si, todos os resultados com curvas mestras e curvas isotermas — na condição $T = T_{ref}$ — apresentaram concordância, com exceção do PS350 a 170°C.

A massa molar z -média, M_z , tem um comportamento semelhante ao que ocorre com M_w . A representação mais fidedigna de M_z ocorre com casos pontuais, como pode ser observado na Figura 28.

Para o PS192, os resultados concordantes são obtidos com a isoterma a 170°C e com a curva mestre a $T_{ref} = 180$ °C. No caso do PS280, apenas curva mestre a $T_{ref} = 170$ °C foi validada no teste de hipótese, enquanto para o PS350 nenhum resultado apresentou significância estatística.

Quando comparadas entre si, as estimativas de M_z com as isotermas e com as curvas mestras apresentaram concordância para todas as temperaturas no caso do PS192. Para o PS280 e o PS350, os resultados a 170°C se mostraram divergentes, com discordância também dos resultados a 180°C para o PS350.

Em geral, os melhores resultados para o índice de polidispersão (Figura 29) ocorrem com a utilização de temperaturas mais baixas. Para os três polímeros, os resultados a 170°C apresentaram significância estatística (tanto com as isotermas quanto com as curvas mestras),

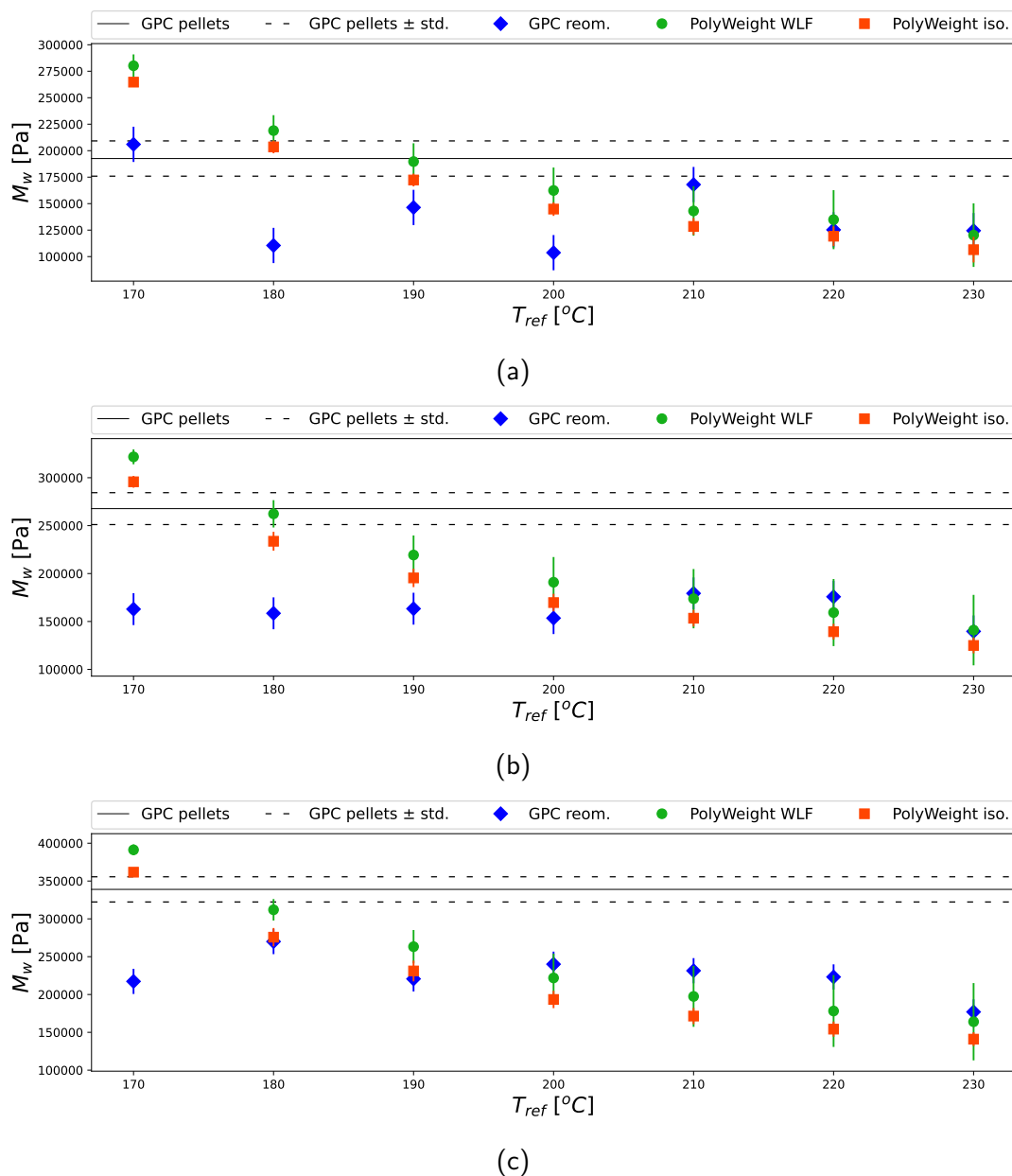


Figura 27 – M_w de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.

com adição das curvas mestras a $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$ para o PS280 e o PS350, e a curva mestra $T_{ref} = 190^\circ\text{C}$ para o PS350. Ainda para o PS350, o único dentre os resultados obtidos com as isotermas a apresentar discordância foi a 200°C .

De forma complementar a essa análise, é necessário examinar as distribuições de massa molar resultantes. Foram calculadas as somas dos quadrados dos resíduos para as MWD's; isto é, os desvios entre os valores esperados (MWD determinada por GPC dos polímeros não processados) e os resultados oriundos do PolyWeight, considerando as curvas isotermas e curvas mestras. Esses valores podem ser vistos na Figura 30. Os resultados ratificam as constatações anteriores, mostrando que os resultados com menor desvio em relação à referência são obtidos, em geral, com temperaturas de análise mais baixas.

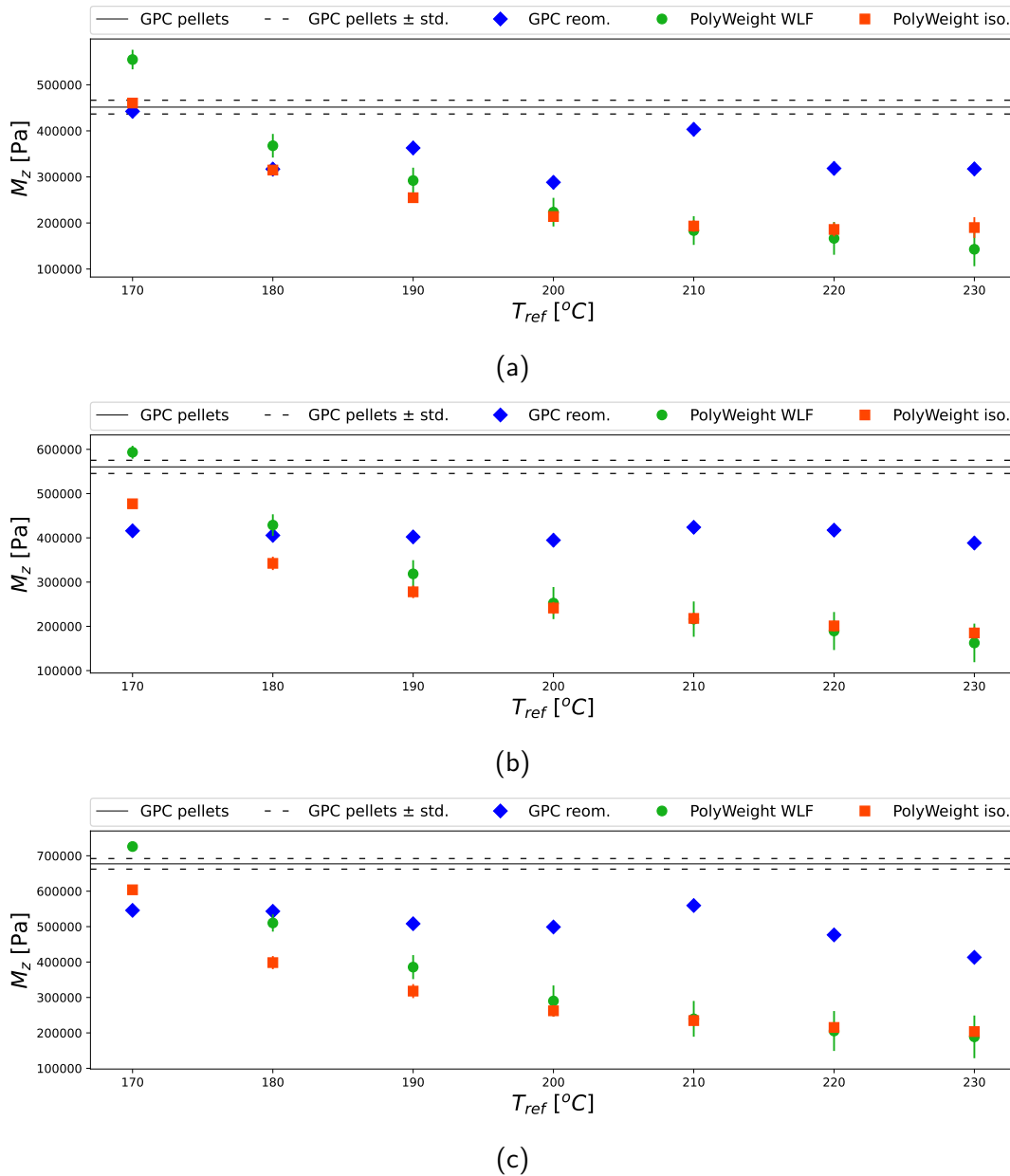


Figura 28 – M_z de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.

Como exemplo, a Figura 31 apresenta as MWD's obtidas a 180°C, enquanto a Tabela 9 traz os valores numéricos das massas molares médias.

A utilização das curvas mestras mostra, através da significância estatística dos seus resultados, que ocorre uma melhor composição dos processos de relaxação para caracterização com reologia analítica. Mecanismos de relaxação que não se manifestam a determinadas temperaturas individualmente, passam a compor uma figura mais clara do processo como um todo. No entanto, a escolha da temperatura de referência não é aleatória: temperaturas mais altas levam os modelos a uma caracterização seletiva, onde apenas uma porção dos módulos dinâmicos (frequências mais baixas, região terminal) apresenta um bom ajuste. Como já comentado, uma caracterização ruim da região de frequências mais altas prejudica a

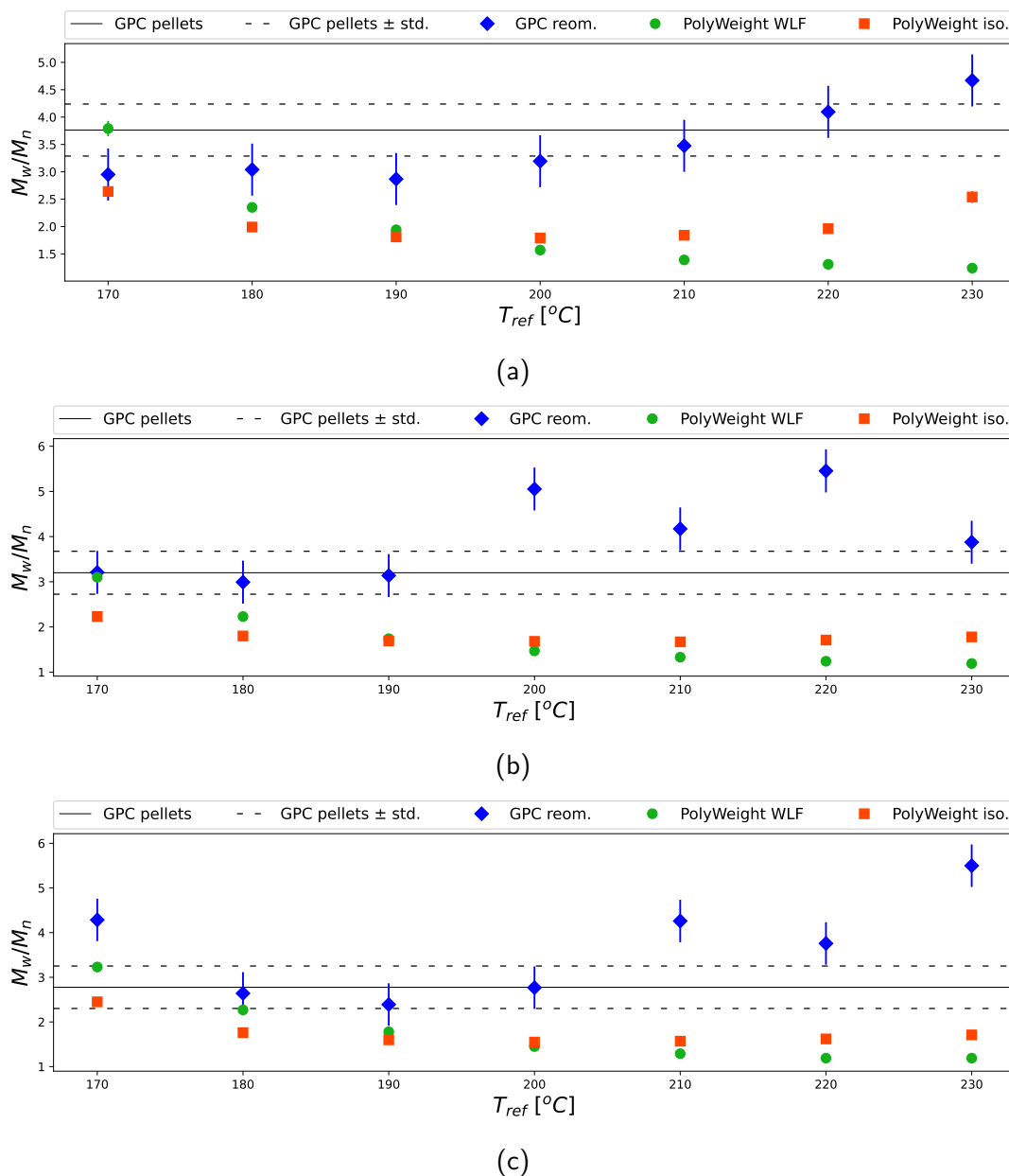
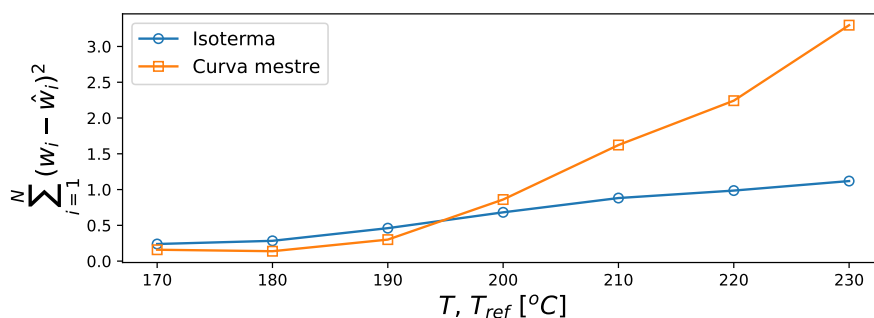


Figura 29 – M_w/M_n de acordo com o PolyWeight: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.

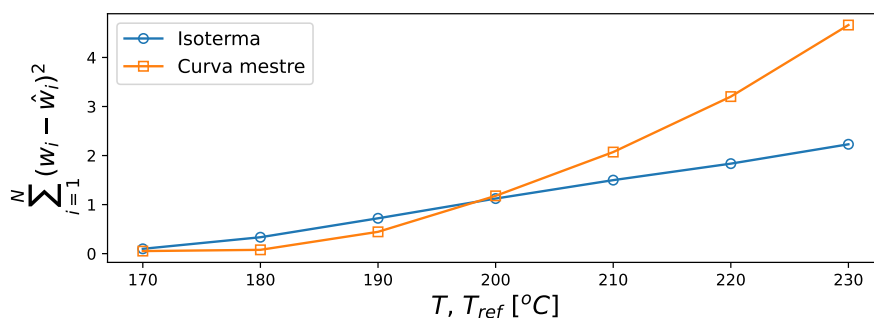
representação da MWD em comparação com a referência.

No caso das isotermas, os resultados indicam que os processos de relaxação que são evidenciados em temperaturas mais baixas são mais relevantes para caracterização via reologia analítica; por exemplo, a região do platô bem delineada e evidente parece ser mais importante aqui do que uma região terminal demasiadamente grande. Essa hipótese vai ao encontro de sugestões feitas por algumas referências (RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002), em contraponto à ideia de necessidade de uma região terminal abrangendo uma grande faixa de frequências.

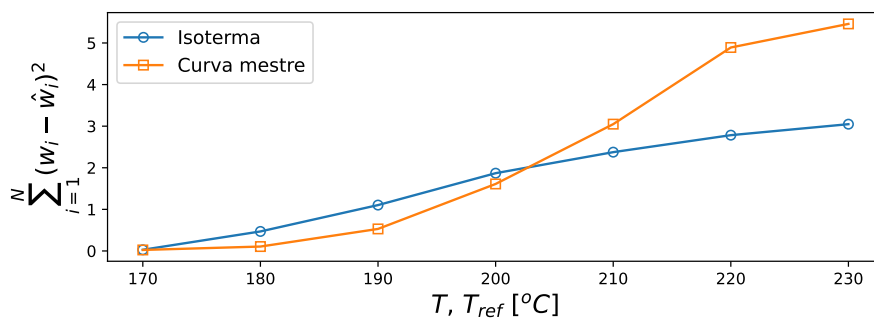
A determinação da massa molar por GPC, considerando as amostras após reometria, sugere que há influência de processos de degradação, porém, mais acentuados para M_w e



(a)



(b)



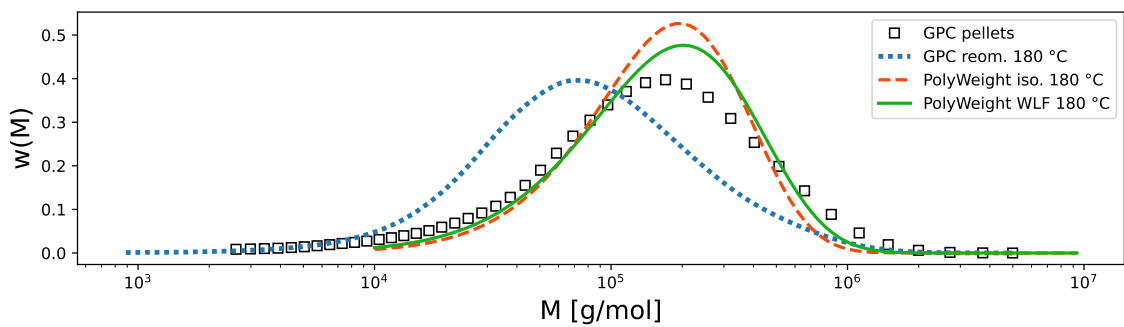
(c)

Figura 30 – Soma dos desvios quadráticos: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.

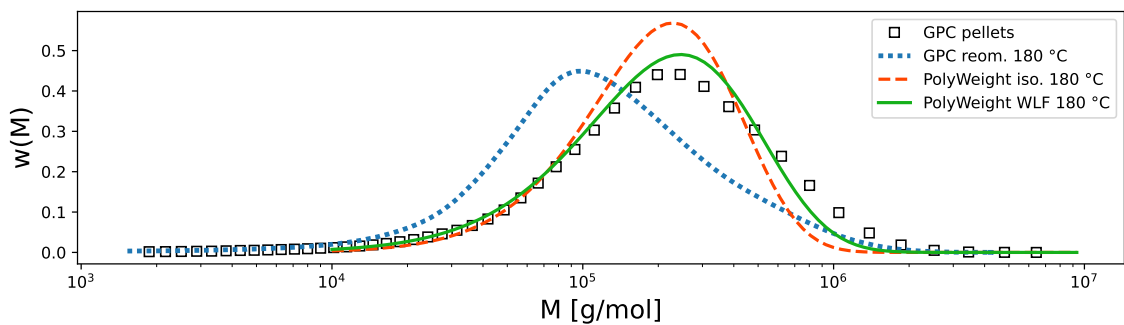
M_z . Isso indica que as cadeias maiores sofrem mais com a degradação, visto que, dentro da incerteza, os valores de M_n ficaram próximos às referências.

Os resultados de GPC pós-reometria também não se mostram como uma referência viável para comparação, tanto em relação aos resultados do PolyWeight quanto em relação ao própria GPC da amostra não processada. A Figura 31 mostra que, mesmo a uma temperatura baixa, as MWD's estimadas têm uma representação inadequada no que diz respeito às massas molares mais altas. Apesar disso, ressalta-se que o objetivo deste trabalho não é examinar em detalhes os processos de degradação, e sim utilizar essas informações como referências para as demais análises.

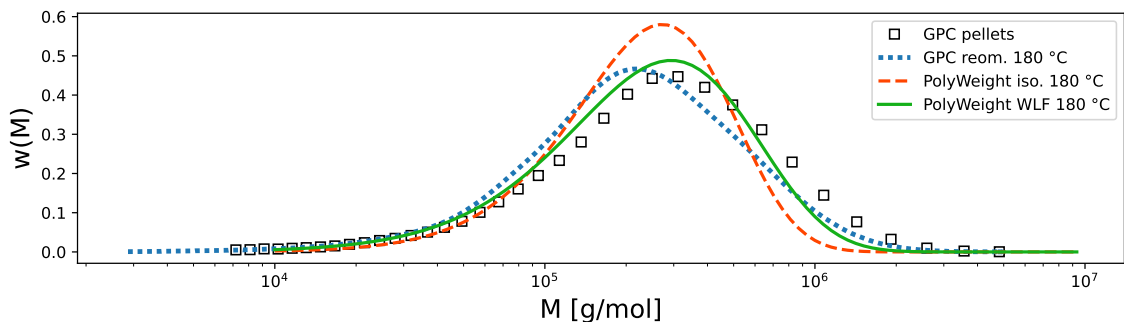
A qualidade dos modelos matemáticos — Equações 2.18a, 2.18b e 2.43 — utilizados no ajuste dos módulos dinâmicos também pode ser avaliada.



(a)



(b)



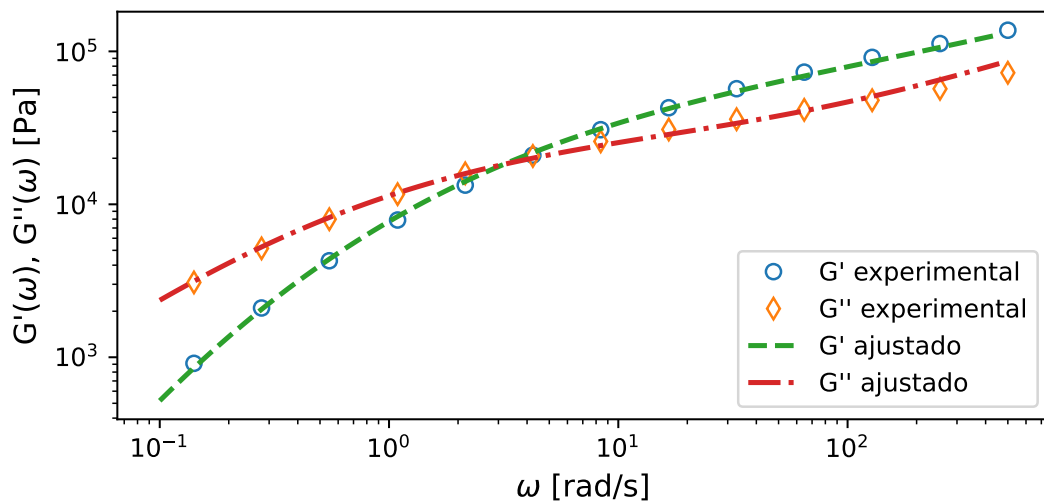
(c)

Figura 31 – MWD's de acordo com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$: (a) PS192, (b) PS280 e (c) PS350.

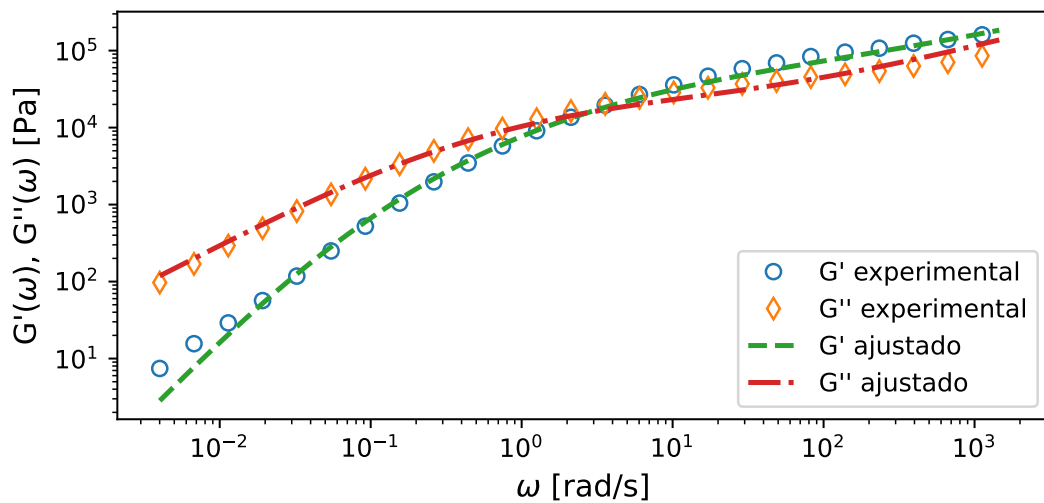
Nas Figuras 32, 33 e 34, são mostrados os módulos dinâmicos ajustados para o PS192, PS280 e PS350, respectivamente. Observa-se que, no ajuste dos modelos às curvas isotermas a 180°C (32a, 33a e 34a), o maior desvio ocorre na porção de altas frequências (mais à direita) entre os dados teóricos e os dados experimentais, indicando que o modelo teórico não está provendo uma representação adequada da região do platô borrachoso nos dados de G'' .

Método	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
PS192				
GPC pellets	$0,5 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,5$
PolyWeight iso.	$1,02 \pm 0,03$	$2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
PolyWeight WLF	$0,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$
PS280				
GPC pellets	$0,8 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
PolyWeight iso.	$1,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,03$
PolyWeight WLF	$1,2 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$
PS350				
GPC pellets	$1,2 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,5$
PolyWeight iso.	$1,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$4 \pm 0,2$	$1,76 \pm 0,03$
PolyWeight WLF	$1,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$

Tabela 9 – Dados experimentais: massas molares médias para T e $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$



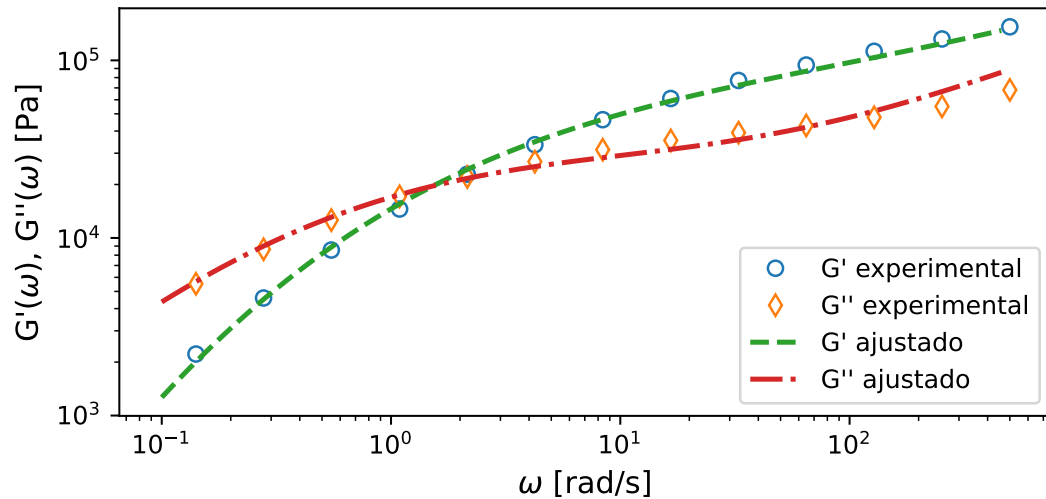
(a)



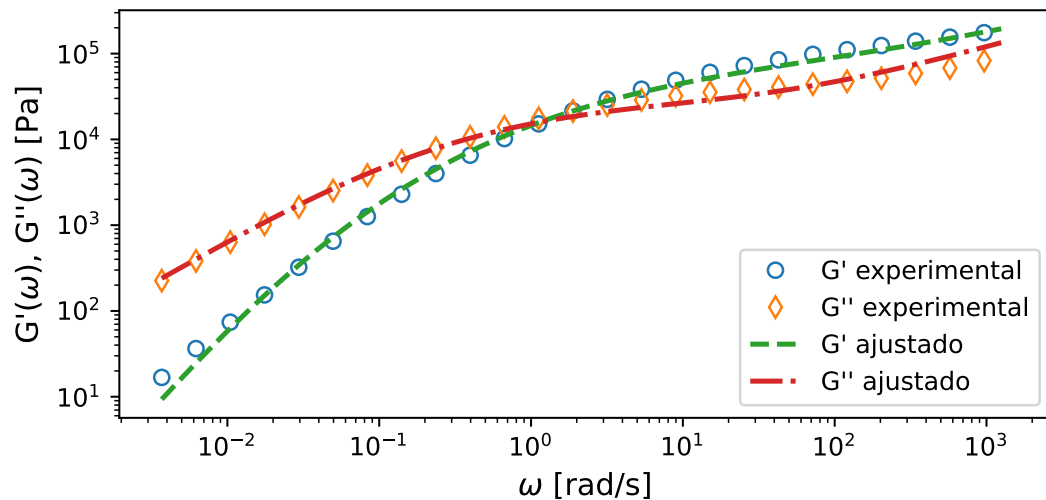
(b)

Figura 32 – PS192: Módulos dinâmicos ajustados com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.

Nas Figuras 32b, 33b e 34b são mostrados os módulos ajustados às curvas mestras com temperatura de referência $T_{ref} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se que, com uma região terminal abrangendo uma maior faixa de frequências, ocorre um desvio do modelo de G' em relação ao dados experimentais no limite inferior (mais à esquerda).



(a)

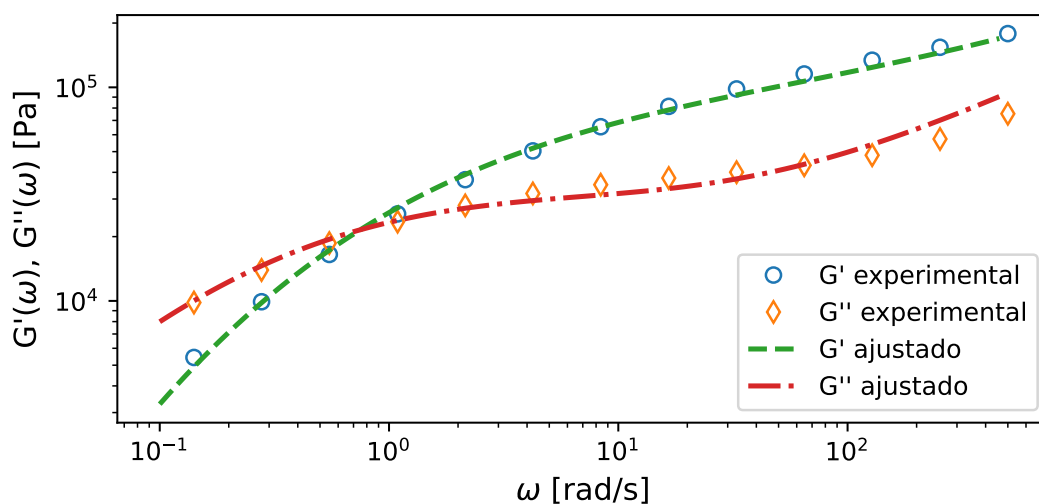


(b)

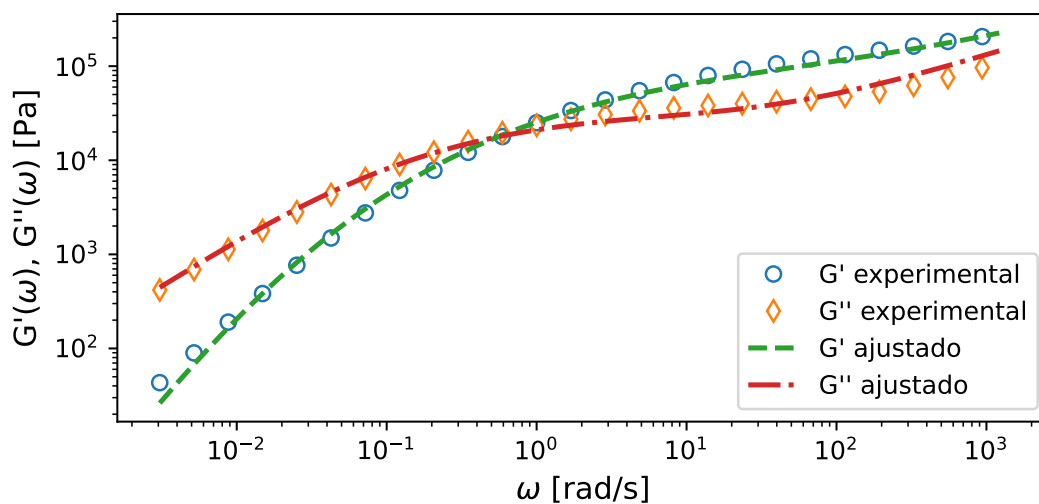
Figura 33 – PS280: Módulos dinâmicos ajustados com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.

Optou-se por não realizar um janelamento de frequências nas curvas mestras a fim de se preservar as regiões em que os modelos apresentaram um ajuste adequado (altas frequências em G' e baixas frequências em G'').

O janelamento não foi aplicado às curvas isothermas por estas abrangerem, naturalmente, uma faixa mais estreita de frequências experimentais.



(a)

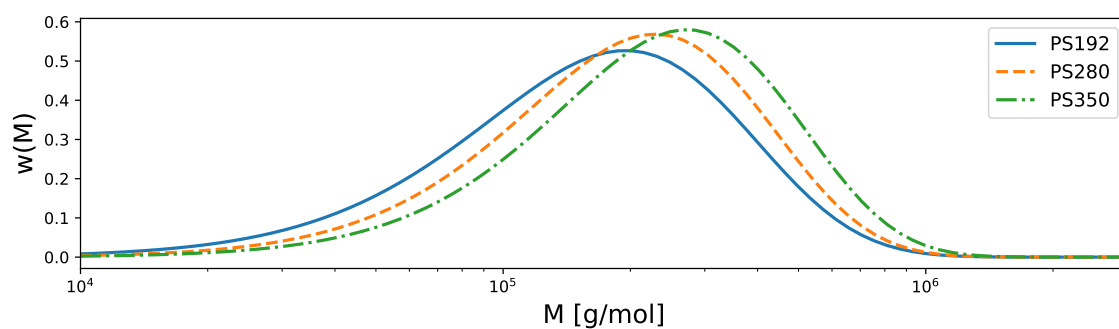


(b)

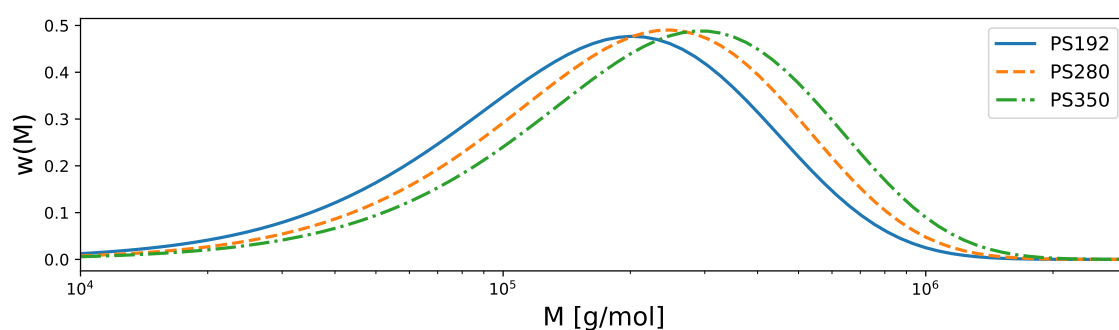
Figura 34 – PS350: Módulos dinâmicos ajustados com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.

Outro aspecto que pode ser observado para se avaliar a efetividade do PolyWeight é a capacidade de diferenciação entre os polímeros com diferentes massas molares. A Figura 35 apresenta as MWD's dos três polímeros determinadas com o *software* quando utilizadas isothermas (Figura 35a) ou curvas mestras (Figura 35b).

Em ambos os casos é possível distinguir os polímeros, de forma que, caso o propósito seja discernir materiais poliméricos semelhantes conforme suas massas molares, as isothermas são uma opção menos custosa em termos de tempo e recursos computacionais.



(a)



(b)

Figura 35 – Comparação de MWD's obtidas com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$ utilizando: (a) Isotermas, (b) Curvas mestras.

6 Conclusões

Este trabalho apresenta o PolyWeight, um *software* de código aberto com uma interface gráfica projetada para determinar a massa molar de polímeros usando dados de análises reológicas.

O PolyWeight oferece dois métodos distintos, a relação analítica generalizada e a distribuição exponencial generalizada. A implementação computacional destes métodos foi validada com sucesso utilizando dados sintéticos, apresentando robustez com relação a ruídos e diferentes curvas de distribuição.

Quando aplicado a dados da literatura, o PolyWeight produziu resultados satisfatórios, especialmente com a utilização do modelo GEX. A seleção de uma janela de frequências mostrou que a quantidade de pontos experimentais não necessariamente representa qualidade no que diz respeito à contribuição dos mecanismos de relaxação, enquanto a opção de seleção da função *kernel* vai ao encontro de outros estudos, indicando que polidispersões diferentes podem necessitar de funções de relaxação diferentes. Os resultados do modelo GAR apontam para alguns problemas: a análise do espectro de relaxação indica que este pode ser um dos pontos de atenção, de modo que a utilização de uma alternativa computacional como o pyReSpect para determinação do espectro deve ser considerada. A dedução da relação analítica com o *kernel* simplificado também deve ser observada, tendo em visto que o único caso onde houve concordância dos resultados foi com os dados sintéticos — os quais foram gerados a partir de uma função *kernel* simplificada.

A utilização de dados experimentais permitiu explorar, além das funcionalidades do próprio PolyWeight, algumas configurações experimentais necessárias para aplicação da reologia analítica neste problema. Os resultados mostram que é possível obter estimativas razoáveis para M_n praticamente a qualquer temperatura, independente da utilização de curvas mestras ou isotermas. Boas estimativas de M_w e M_z requerem temperaturas mais baixas; por exemplo, as curvas isotermas a 170°C ou curvas mestras com temperatura de referência 180°C. Essa constatação a respeito das temperaturas mais baixas se estende para a análise da polidispersão, complementada pela análise das curvas de distribuição de massa molar. Apesar de as curvas mestras representarem uma composição mais abrangente dos processos de relaxação e, conseqüentemente, produzirem melhores resultados no geral, observa-se que é possível utilizar curvas isotermas de até 190°C como aproximação.

Ao mesmo tempo que os resultados se mostram auspiciosos, eles devem ser interpretados com parcimônia, principalmente quando se considera a extrapolação para outros casos. Deve-se levar em consideração que os dados experimentais representam apenas alguns casos referentes ao poliestireno, o que restringe a abrangência deste estudo à estatística desses dados. Trabalhos

futuros devem contemplar um maior número de análises objetivando uma maior confiabilidade na comparação de valores.

As possibilidades para trabalhos futuros se destacam ainda mais, evidenciando um leque de possibilidades. Além da investigação acerca de diferentes massas molares, é relevante estudar outros polímeros e as implicações das suas estruturas moleculares na reologia analítica. As condições experimentais continuam sendo pontos críticos para essas análises; ensaios reométricos abaixo de 170°C devem ser considerados a fim de avaliar se os processos de relaxação que aparecem nessa faixa de temperaturas são relevantes para a caracterização, assim como a viabilidade de aplicação dessas técnicas a amostras poliméricas em estado sólido. A escolha dos parâmetros dos modelos também permanece como uma questão de debate.

O próprio PolyWeight, além de ser uma base computacional para futuras pesquisas, também se coloca como objeto de estudo. Por se tratar de um *software* livre em desenvolvimento contínuo, é possível implementar tanto novas funções quanto melhorias das já existentes. Por exemplo, a implementação de outros *kernels* pode ser útil tanto para a análise de polímeros com outras estruturas moleculares quanto para comparação com os *kernels* já existentes. A inclusão de uma opção de janelamento individual pode permitir melhores ajustes para G' e G'' em diferentes faixas de frequência, possibilitando que se avalie o impacto no resultado final.

Referências

- ANDERSSSEN, R.; MEAD, D.; IV, J. D. On the recovery of molecular weight functionals from the double reptation model. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, Elsevier, v. 68, n. 2-3, p. 291–301, 1997. 40
- ANKIEWICZ, S. et al. On the use of continuous relaxation spectra to characterize model polymers. *Journal of Rheology*, Society of Rheology, v. 60, n. 6, p. 1115–1120, 2016. 52
- ASSIS, J. d.; SOUSA, R. d.; LINHARES, P. Testes de hipóteses estatísticas. *Mossoró: EdUFERSA*, 2020. 68
- ASTER, R. C.; BORCHERS, B.; THURBER, C. H. *Parameter estimation and inverse problems*. [S.l.]: Elsevier, 2018. 36, 39
- AUGUSTO, O. B.; BENNIS, F.; CARO, S. A new method for decision making in multi-objective optimization problems. *Pesquisa Operacional*, SciELO Brasil, v. 32, p. 331–369, 2012. 54
- BAUMGAERTEL, M.; SCHAUSBERGER, A.; WINTER, H. The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length. *Rheologica Acta*, Springer, v. 29, p. 400–408, 1990. 44, 45
- BOUDARA, V. A.; READ, D. J.; RAMÍREZ, J. Reptate rheology software: Toolkit for the analysis of theories and experiments. *Journal of Rheology*, AIP Publishing, v. 64, n. 3, p. 709–722, 2020. 59
- BRANDRUP, J. et al. *Polymer handbook*. [S.l.]: Wiley New York, 1999. v. 89. 49, 50
- BRETAS, R. E. *Reologia de polímeros fundidos*. [S.l.]: Editora da UFSCar, 2005. 25, 31, 32, 33, 38
- Callister Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John wiley & sons, 2020. 21, 22, 23
- CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros. *Artliber editora, São Paulo*, v. 24, 2002. 18, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 50
- CANEVAROLO, S. V. et al. Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber, São Paulo*, v. 430, n. 2004, 2004. 27, 28, 29
- CARROT, C.; GUILLET, J. From dynamic moduli to molecular weight distribution: A study of various polydisperse linear polymers. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 41, n. 5, p. 1203–1220, 1997. 40, 43, 54, 57
- CLOIZEAUX, J. D. Double reptation vs. simple reptation in polymer melts. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 5, n. 5, p. 437, 1988. 38
- COCCHINI, F.; NOBILE, M. Constrained inversion of rheological data to molecular weight distribution for polymer melts. *Rheologica acta*, Springer, v. 42, p. 232–242, 2003. 40, 43
- COLLETTE, Y.; SIARRY, P. *Multiobjective optimization: principles and case studies*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 54

- DE GENNES, P.-G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 55, n. 2, p. 572–579, 1971. 38
- DE GENNES, P.-G. *Scaling concepts in polymer physics*. [S.l.]: Cornell university press, 1979. 38
- DEALY, J. M.; READ, D. J.; LARSON, R. G. *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*. [S.l.]: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2018. 18, 32, 33, 34, 35, 36, 39
- DOI, M.; EDWARDS, S. F. *The theory of polymer dynamics*. [S.l.]: oxford university press, 1986. v. 73. 38
- ELSTER, C.; HONERKAMP, J.; WEESE, J. Using regularization methods for the determination of relaxation and retardation spectra of polymeric liquids. *Rheologica acta*, Springer, v. 31, p. 161–174, 1992. 36, 41
- FERRY, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1980. 35, 36
- GLOOR, W. E. The numerical evaluation of parameters in distribution functions of polymers from their molecular weight distributions. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 22, n. 5, p. 1177–1182, 1978. 42
- GLOOR, W. E. Extending the continuum of molecular weight distributions based on the generalized exponential (gex) distributions. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 28, n. 2, p. 795–805, 1983. 42
- HONERKAMP, J.; WEESE, J. Determination of the relaxation spectrum by a regularization method. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 22, n. 11, p. 4372–4377, 1989. 36, 41
- HONERKAMP, J.; WEESE, J. Tikhonovs regularization method for ill-posed problems: A comparison of different methods for the determination of the regularization parameter. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, Springer, v. 2, p. 17–30, 1990. 36, 41
- HONERKAMP, J.; WEESE, J. A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra. *Rheologica acta*, Springer, v. 32, p. 65–73, 1993. 36
- IANNIELLO, V. et al. Evaluating the molecular weight distribution of ultrahigh molecular weight polypropylene through rheology. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 35, n. 6, 2023. 18
- LAUN, H. et al. International polystyrene benchmark on direct and inverse linear viscoelasticity prediction based on reptation models. In: *Book of Abstracts-AERC-2nd Annual European Rheology Conference, Grenoble, France, April*. [S.l.: s.n.], 2005. p. 21–23. 49, 58, 62
- LÉONARDI, F.; ALLAL, A.; MARIN, G. Molecular weight distribution from viscoelastic data: The importance of tube renewal and rouse modes. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 46, n. 1, p. 209–224, 2002. 52
- LI, D. *Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008. 30
- LIU, C. et al. Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. *Polymer*, Elsevier, v. 47, n. 13, p. 4461–4479, 2006. 49, 50

- LUNDH, F. An introduction to tkinter. URL: www.pythonware.com/library/tkinter/introduction/index.htm, 1999. 47
- MACOSKO, C. W. Rheology principles. *Measurements and Applications*, VCH Publishes, 1994. 30, 31
- MAIER, D. et al. Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 42, n. 5, p. 1153–1173, 1998. 40, 41, 49, 57
- MALKIN, A. I. *Rheology fundamentals*. [S.l.]: ChemTec publishing, 1994. 30, 31
- MEAD, D. Determination of molecular weight distributions of linear flexible polymers from linear viscoelastic material functions. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 38, n. 6, p. 1797–1827, 1994. 18, 29, 40
- MIETTINEN, K. *Nonlinear multiobjective optimization*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1999. v. 12. 53
- MORRISON, F. A. Understanding rheology. (*No Title*), 2001. 29, 33, 40
- NEWVILLE, M. et al. Lmfit: Non-linear least-square minimization and curve-fitting for python. *Astrophysics Source Code Library*, p. ascl-1606, 2016. 54
- NOBILE, M.; COCCHINI, F.; LAWLER, J. On the stability of molecular weight distributions as computed from the flow curves of polymer melts. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 40, n. 3, p. 363–382, 1996. 40, 42
- NOBILE, M. R.; COCCHINI, F. Predictions of linear viscoelastic properties for polydisperse entangled polymers. *Rheologica acta*, Springer, v. 39, p. 152–162, 2000. 40, 43
- NOBILE, M. R.; COCCHINI, F. Evaluation of molecular weight distribution from dynamic moduli. *Rheologica acta*, Springer, v. 40, p. 111–119, 2001. 40, 43, 54, 57
- NOBILE, M. R.; COCCHINI, F. A generalized relation between mwd and relaxation time spectrum. *Rheologica acta*, Springer, v. 47, n. 5, p. 509–519, 2008. 40, 43, 44, 45, 46, 56, 64
- PAWLAK, A.; KRAJENTA, J. Entanglements of macromolecules and their influence on rheological and mechanical properties of polymers. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 29, n. 14, 2024. 38
- POH, L. et al. Interactive shear and extensional rheology—25 years of iris software. *Rheologica Acta*, Springer, v. 61, n. 4, p. 259–269, 2022. 19
- ROUSE JR, P. E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 7, p. 1272–1280, 1953. 38
- RUYMBEKE, E. V.; KEUNINGS, R.; BAILLY, C. Determination of the molecular weight distribution of entangled linear polymers from linear viscoelasticity data. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, Elsevier, v. 105, n. 2-3, p. 153–175, 2002. 40, 43, 45, 49, 54, 57, 73

- RUYMBEKE, E. V. et al. Evaluation of reptation models for predicting the linear viscoelastic properties of entangled linear polymers. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 35, n. 7, p. 2689–2699, 2002. 49
- RUYMBEKE, E. V.; LIU, C.-Y.; BAILLY, C. Quantitative tube model predictions for the linear viscoelasticity of linear polymers. *Rheol. Rev*, Citeseer, v. 39, p. 53–134, 2007. 33, 34, 52
- SAWARAGI, Y.; NAKAYAMA, H.; TANINO, T. *Theory of multiobjective optimization*. [S.l.]: Elsevier, 1985. 53
- SHANBHAG, S. Analytical rheology of polymer melts: State of the art. *International Scholarly Research Notices*, Hindawi, v. 2012, 2012. 18, 36, 40
- SHANBHAG, S. pyrespect: A computer program to extract discrete and continuous spectra from stress relaxation experiments. *Macromolecular Theory and Simulations*, Wiley Online Library, v. 28, n. 3, p. 1900005, 2019. 36, 60
- SHANBHAG, S. Relaxation spectra using nonlinear tikhonov regularization with a bayesian criterion. *Rheologica Acta*, Springer, v. 59, p. 509–520, 2020. 36
- SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. 18, 23, 25, 26, 27, 28, 36
- TAKEH, A.; SHANBHAG, S. A computer program to extract the continuous and discrete relaxation spectra from dynamic viscoelastic measurements. *Applied Rheology*, De Gruyter Open Access, v. 23, n. 2, 2013. 36
- TARANTOLA, A. *Inverse problem theory and methods for model parameter estimation*. [S.l.]: SIAM, 2005. 36
- THIMM, W.; FRIEDRICH, C.; HONERKAMP, J. Determination of molecular weight distributions from rheological data: an application to polystyrene, polymethylmethacrylate and isotactic polypropylene. *Applied Rheology*, Sciendo, v. 9, n. 4, p. 150–157, 1999. 40, 41, 52
- THIMM, W. et al. An analytical relation between relaxation time spectrum and molecular weight distribution. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 43, n. 6, p. 1663–1672, 1999. 40, 41, 42, 43, 44, 49, 51, 66
- THIMM, W. et al. On the rouse spectrum and the determination of the molecular weight distribution from rheological data. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 44, n. 2, p. 429–438, 2000. 39, 40, 52, 54
- TSENOGLOU, C. *Viscoelasticity of binary polymer blends*, *ACS Polym*. [S.l.]: Preprints, 1987. 38
- TUMINELLO, W. H. Molecular weight and molecular weight distribution from dynamic measurements of polymer melts. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 26, n. 19, p. 1339–1347, 1986. 18
- VIRTANEN, P. et al. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, v. 17, p. 261–272, 2020. 51, 54
- WASSERMAN, S.; GRAESSLEY, W. Effects of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 36, n. 4, p. 543–572, 1992. 40

- WASSERMAN, S. H. Calculating the molecular weight distribution from linear viscoelastic response of polymer melts. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 39, n. 3, p. 601–625, 1995. 18, 40, 45, 57
- WEESE, J. A regularization method for nonlinear ill-posed problems. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 77, n. 3, p. 429–440, 1993. 36, 41, 45, 60
- WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 77, n. 14, p. 3701–3707, 1955. 36, 37
- WOOD-ADAMS, P. M.; DEALY, J. M. Use of rheological measurements to estimate the molecular weight distribution of linear polyethylene. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology, v. 40, n. 5, p. 761–778, 1996. 40
- WU, S. Polymer molecular-weight distribution from dynamic melt viscoelasticity. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 25, n. 2, p. 122–128, 1985. 18, 29
- WU, S. Characterization of polymer molecular weight distribution by transient viscoelasticity: polytetrafluoroethylenes. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 28, n. 8, p. 538–543, 1988. 18, 40, 41

Apêndices

APÊNDICE A – Resultados experimentais

Resultados

SUMÁRIO

	Sobre os resultados	2
1	PS192	4
1.1	Módulos dinâmicos	4
1.2	Massas molares médias	6
1.3	Distribuição de massa molar	8
2	PS280	11
2.1	Módulos dinâmicos	11
2.2	Massas molares médias	13
2.3	Distribuição de massa molar	15
3	PS350	18
3.1	Módulos dinâmicos	18
3.2	Massas molares médias	20
3.3	Distribuição de massa molar	22

SOBRE OS RESULTADOS

Este documento é uma compilação dos dados experimentais de reometria de poliestireno e dos resultados obtidos com o programa PolyWeight para esta tese de doutorado. Cada capítulo diz respeito a um dos polímeros utilizados: PS192, PS280 e PS350. Os resultados de GPC provêm das amostras de polímero em *pellets* e das amostras após reometria. Os resultados advindos do PolyWeight foram obtidos com o modelo GEX, considerando modos Rouse (com $k_R = 2 \times 10^{-12}$), *kernel* exponencial simplificado (padrão) e peso relativo $\mu = 1$. A janela de frequências completa foi considerada.

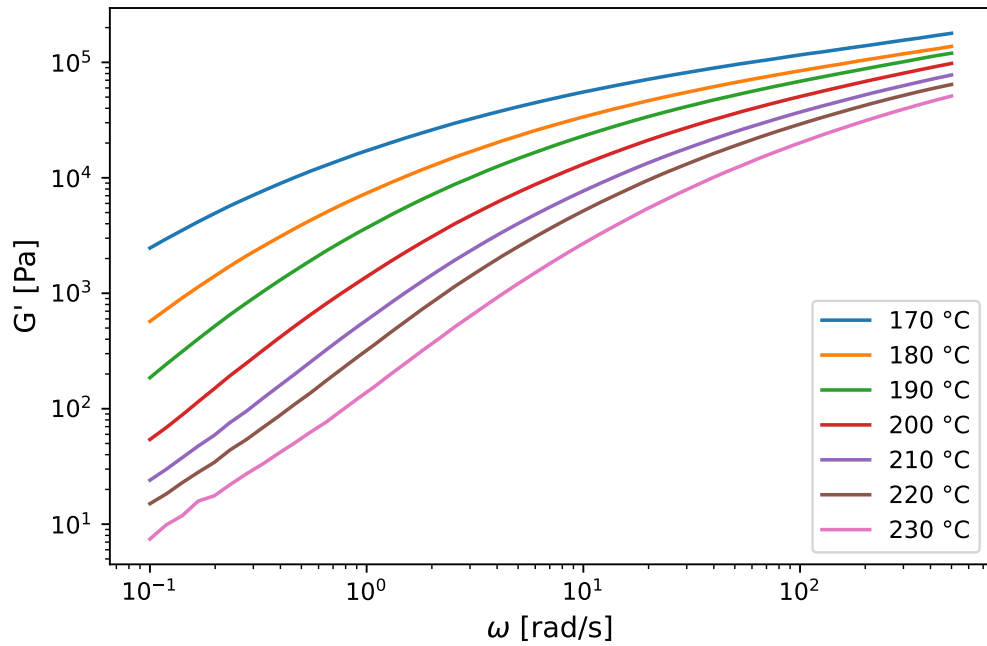
Os resultados são apresentados da seguinte forma:

- A primeira seção de cada capítulo apresenta os dados de reometria do polímero em questão. São apresentados os módulos dinâmicos obtidos com as sete temperaturas de análise e as curvas mestras construídas com as sete temperaturas de referência;
- A segunda seção traz duas tabelas com as massas molares médias resultantes do *software* PolyWeight; a primeira tabela obtida utilizando os módulos dinâmicos medidos à temperatura T , enquanto a segunda tabela apresenta os resultados provenientes de curvas mestras com temperatura de referência T_{ref} ;
- Ainda na segunda seção de cada capítulo estão presentes os gráficos com todos os valores das massas molares médias resultantes do PolyWeight em comparação com os valores determinados por GPC. Nos gráficos é possível observar os seguintes valores:
 - **GPC pellets:** Massa molar média em questão obtida por GPC para o polímero em *pellets*;
 - **GPC pellets \pm std:** Faixa de incerteza estimada para o valor da massa molar média obtida por GPC para o polímero em *pellets*;
 - **GPC reom.:** Massa molar média em questão obtida por GPC para uma amostra do polímero após a reometria à temperatura $T = T_{ref}$;
 - **PolyWeight WLF:** Resultado do PolyWeight para a massa molar média em questão utilizando como entrada as curvas mestras calculadas com a temperatura de referência T_{ref} ;
 - **PolyWeight iso.:** Resultado do PolyWeight para a massa molar média em questão utilizando os módulos dinâmicos obtidos à temperatura T ;
- A segunda seção de cada capítulo apresenta as MWDs, com um gráfico para cada temperatura analisada. Cada figura apresenta 4 distribuições: a MWD do polímero em *pellets*, a MWD da amostra após reometria à temperatura em questão, as MWDs

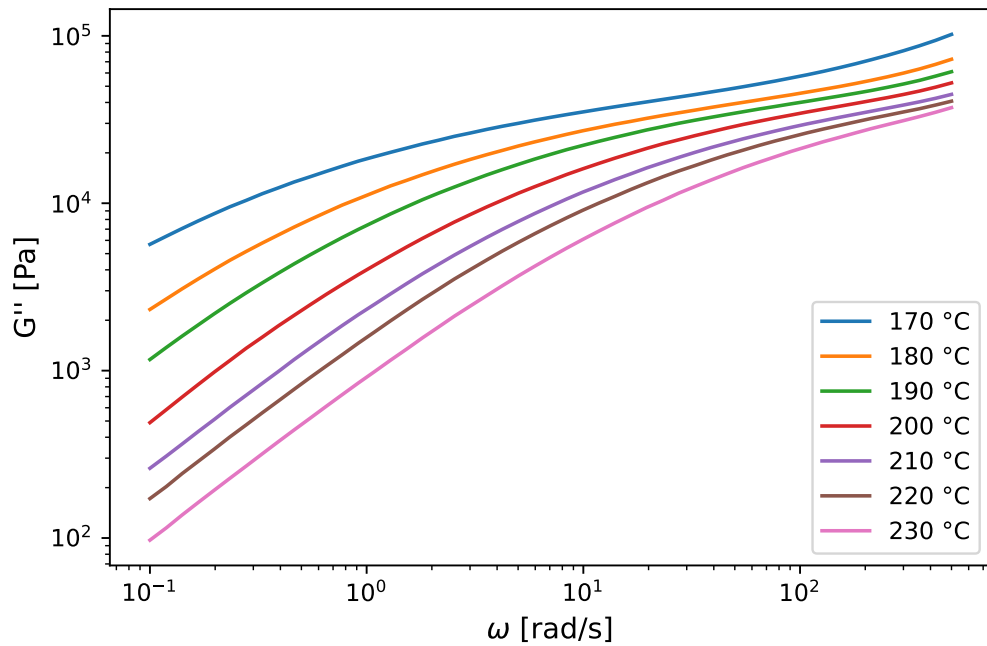
resultantes do PolyWeight utilizando as curvas isotermas obtidas à temperatura T e as curvas mestras calculadas com temperatura de referência T_{ref} . Todas as distribuições são normalizadas tal que a área sob cada curva é unitária.

1 PS192

1.1 MÓDULOS DINÂMICOS

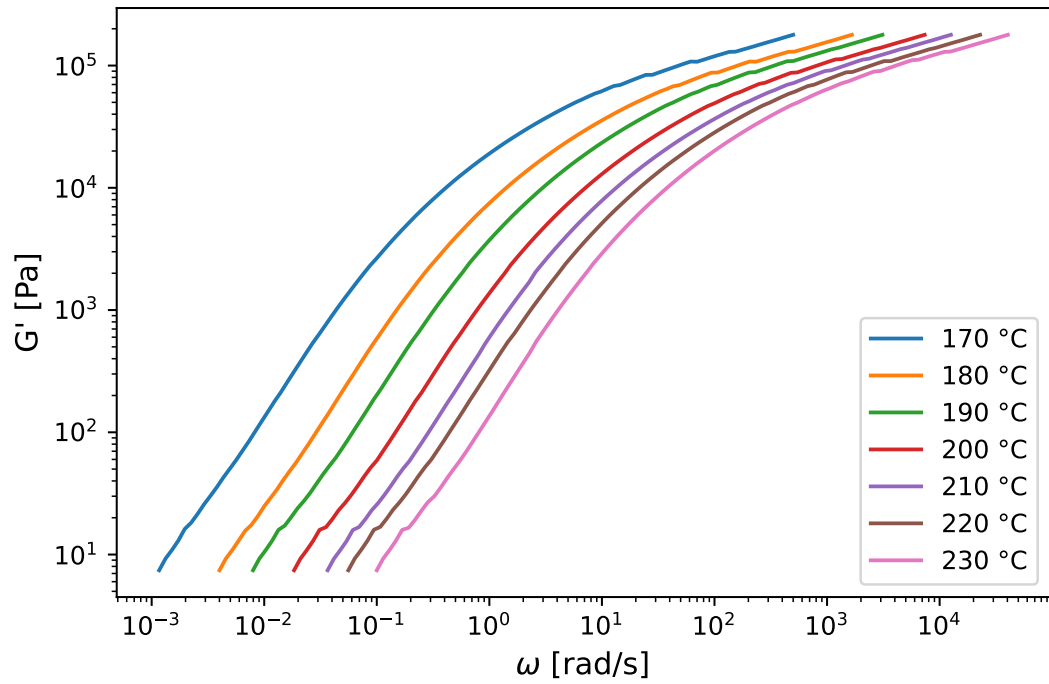


(a)

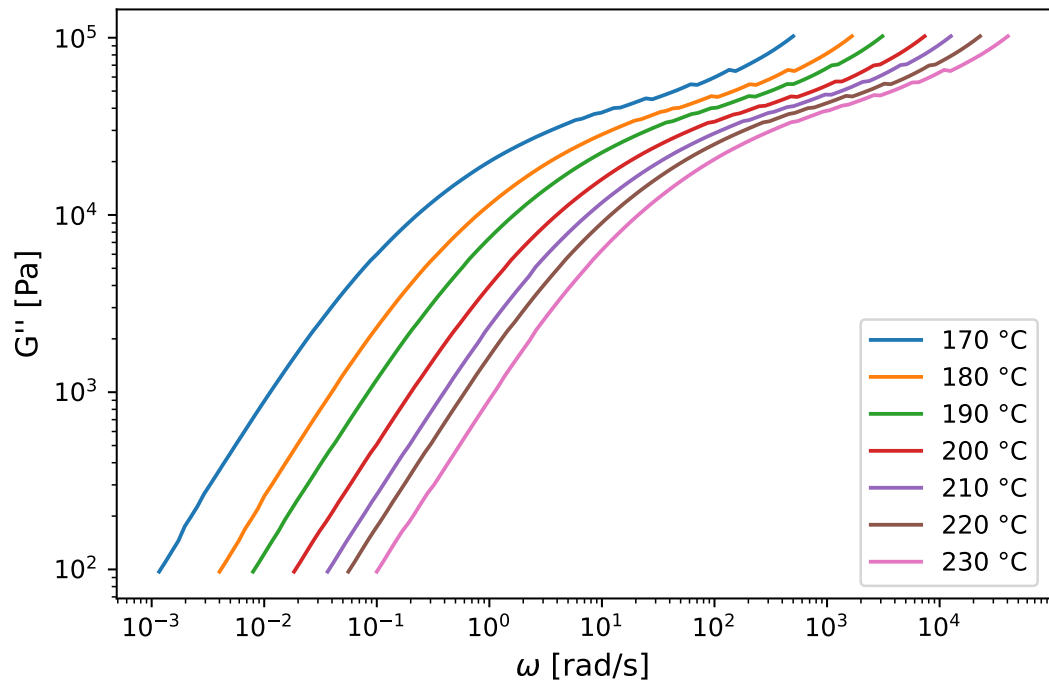


(b)

Figura 1 – PS192: Dados de reometria de (a) G' - Módulo de armazenamento e (b) G'' - Módulo de perda



(a)



(b)

Figura 2 – PS192: Curvas mestras construídas com os dados de reometria para (a) G' - Módulo de armazenamento e (b) G'' - Módulo de perda

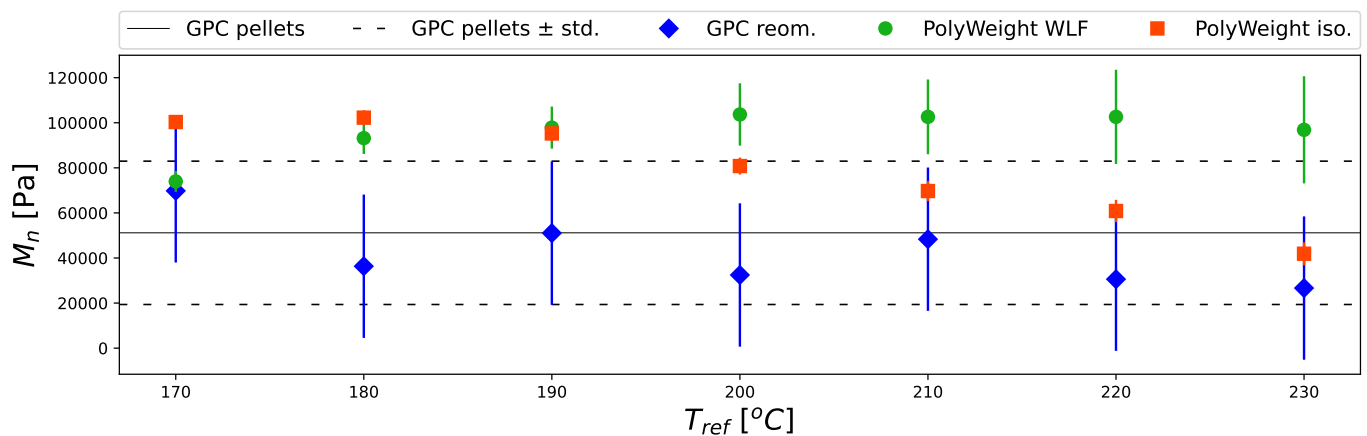
1.2 MASSAS MOLARES MÉDIAS

Tabela 1 – PS192: Resultados do PolyWeight utilizando os módulos dinâmicos obtidos à temperatura T

T [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$1 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
180	$1,02 \pm 0,03$	$2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
190	$1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
200	$0,81 \pm 0,04$	$1,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
210	$0,7 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
220	$0,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$2 \pm 0,1$
230	$0,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$

Tabela 2 – PS192: Resultados do PolyWeight utilizando as curvas mestras à temperatura de referência T_{ref}

T_{ref} [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$0,7 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$
180	$0,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$
190	$1 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1$
200	$1 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$
210	$1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,1$
220	$1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$
230	$1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$

Figura 3 – PS192: Valores de M_n obtidos por GPC e com o PolyWeight

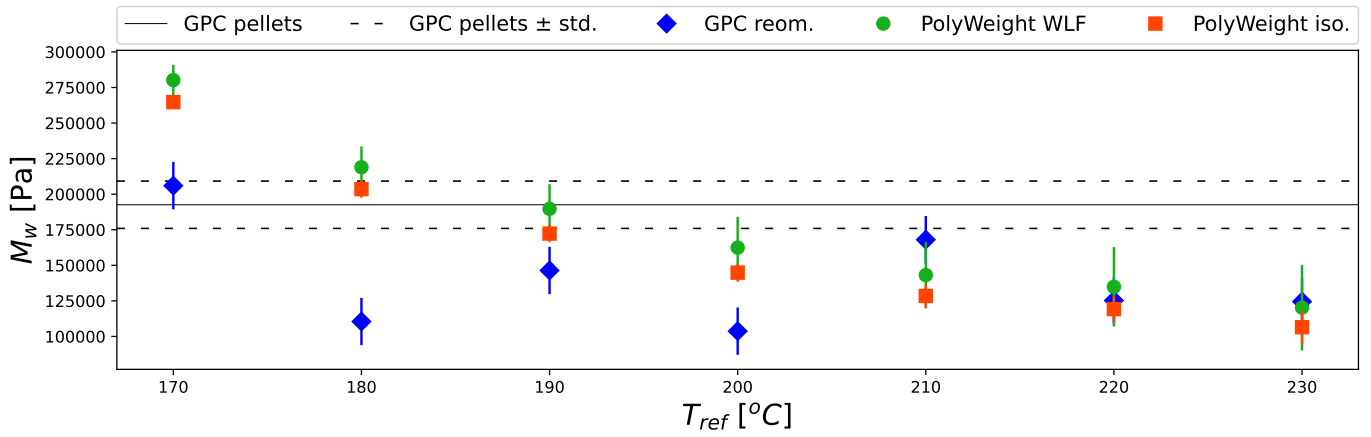


Figura 4 – PS192: Valores de M_w obtidos por GPC e com o PolyWeight

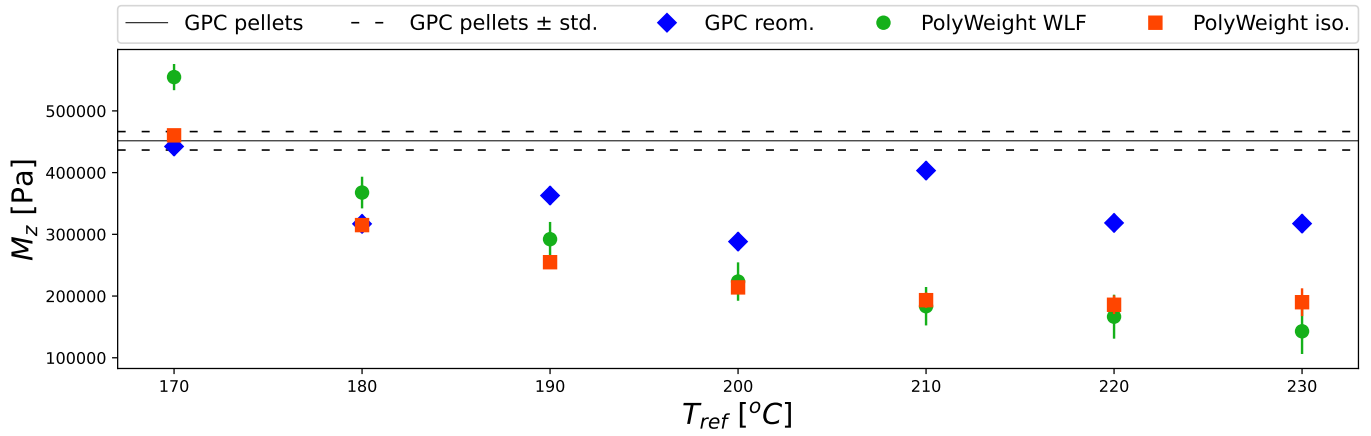


Figura 5 – PS192: Valores de M_z obtidos por GPC e com o PolyWeight

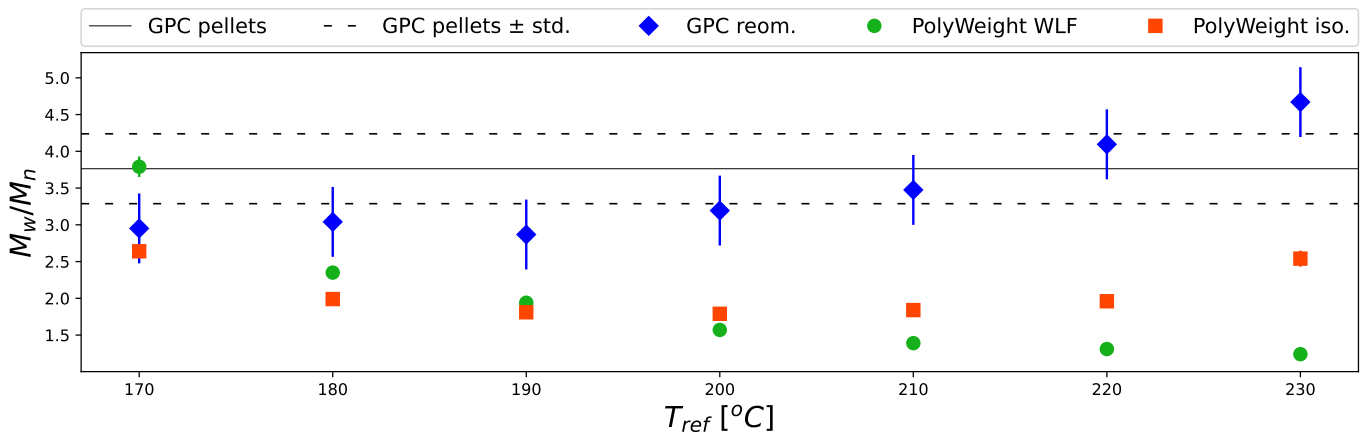


Figura 6 – PS192: Valores de índice de polidispersão obtidos por GPC e com o PolyWeight

1.3 DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

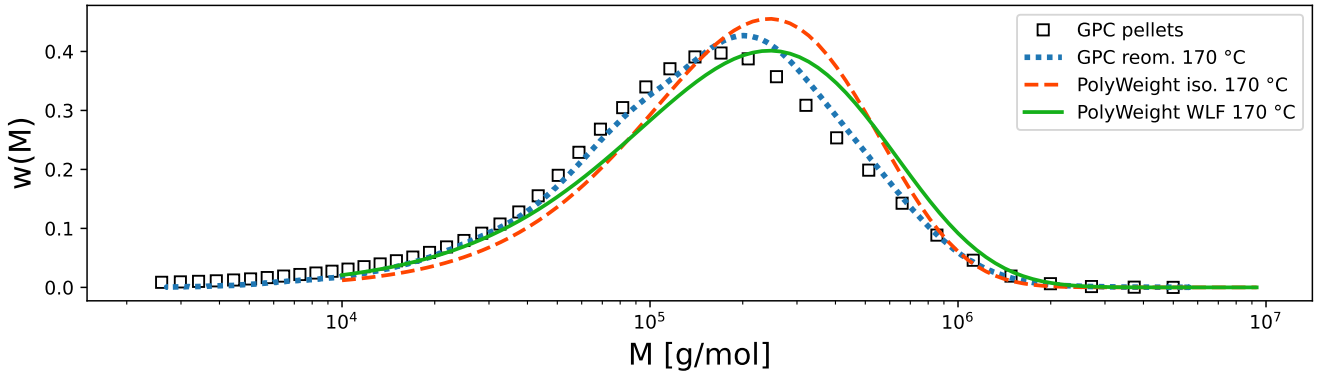


Figura 7 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 170^{\circ}\text{C}$

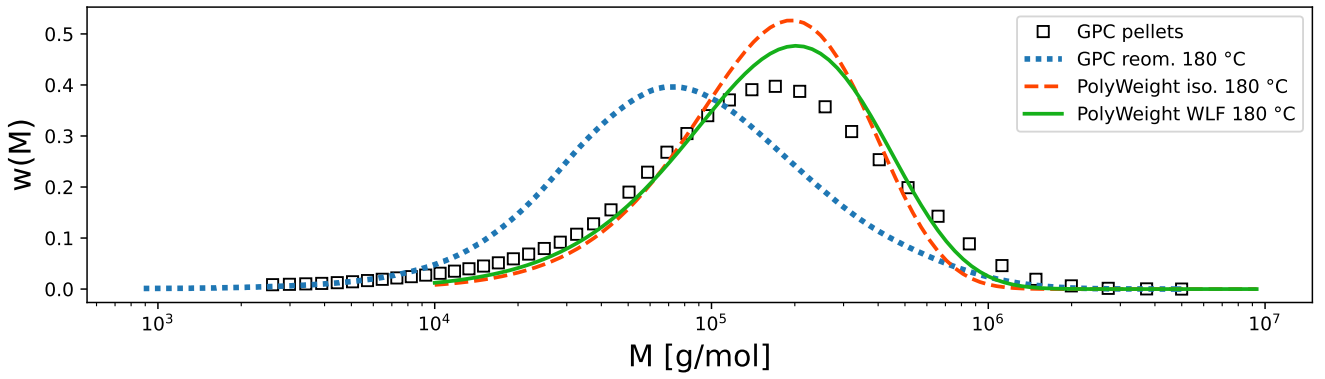


Figura 8 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$

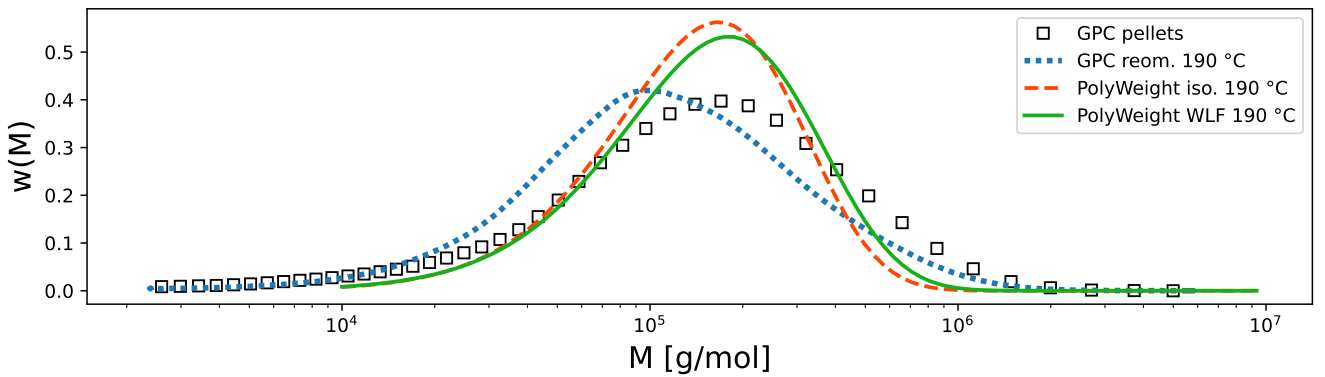


Figura 9 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 190^{\circ}\text{C}$

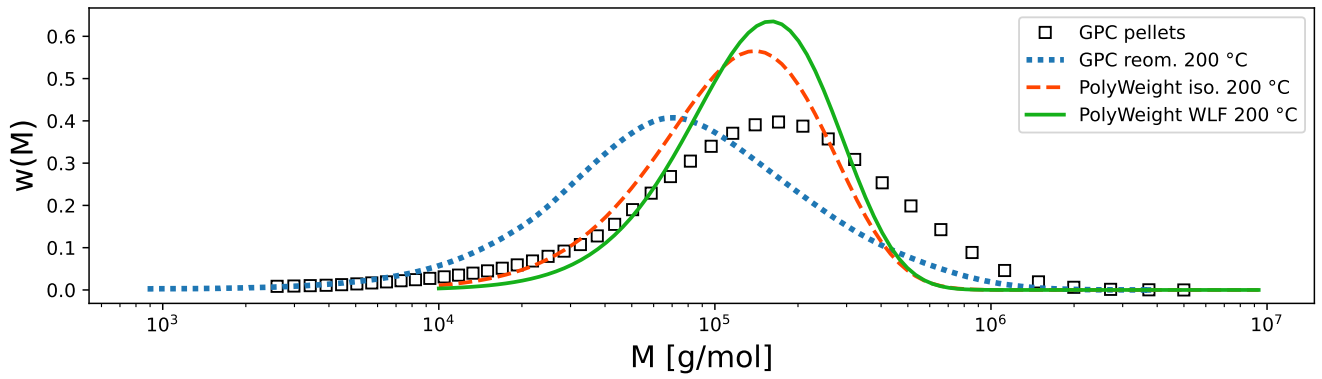


Figura 10 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 200^{\circ}\text{C}$

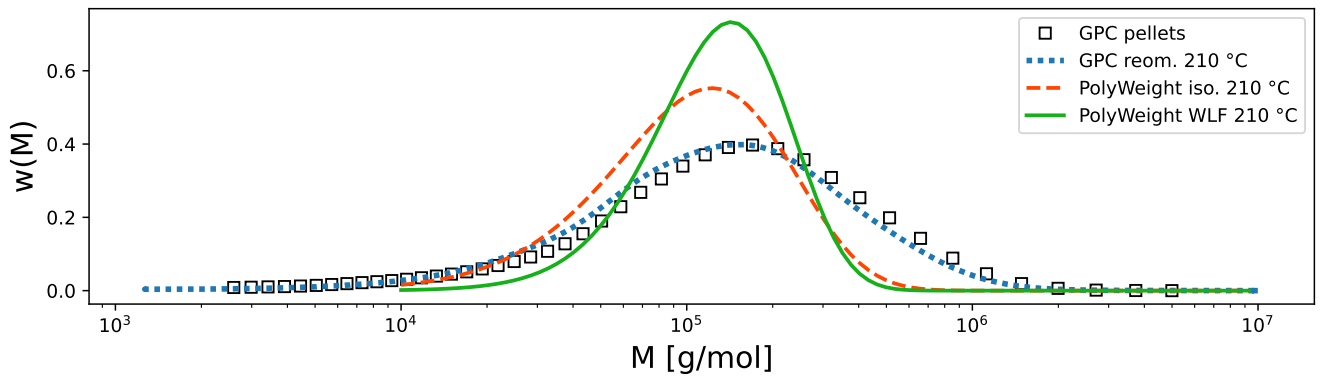


Figura 11 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 210^{\circ}\text{C}$

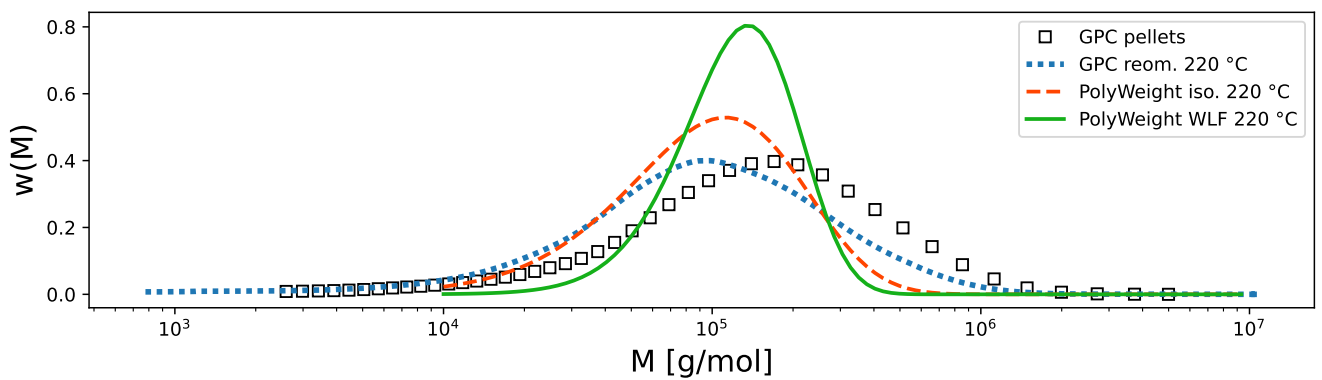


Figura 12 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 220^{\circ}\text{C}$

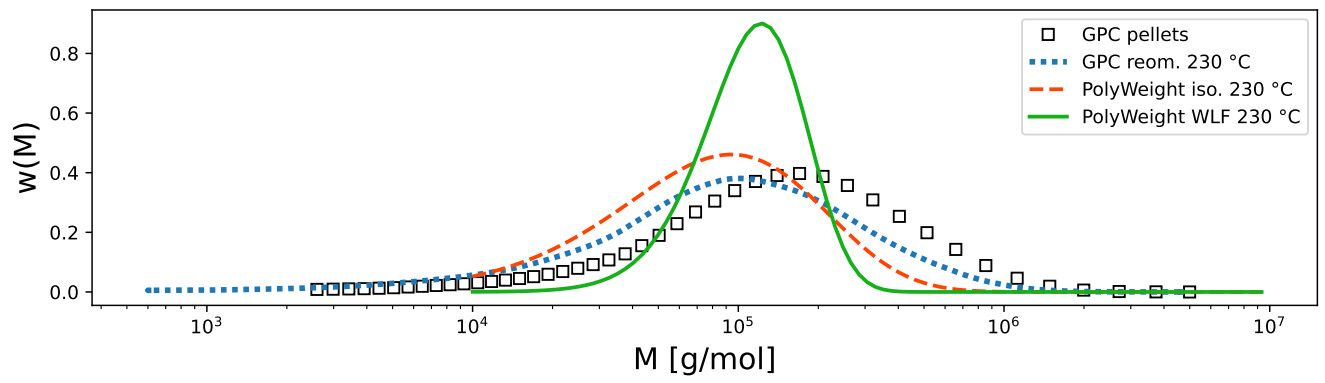
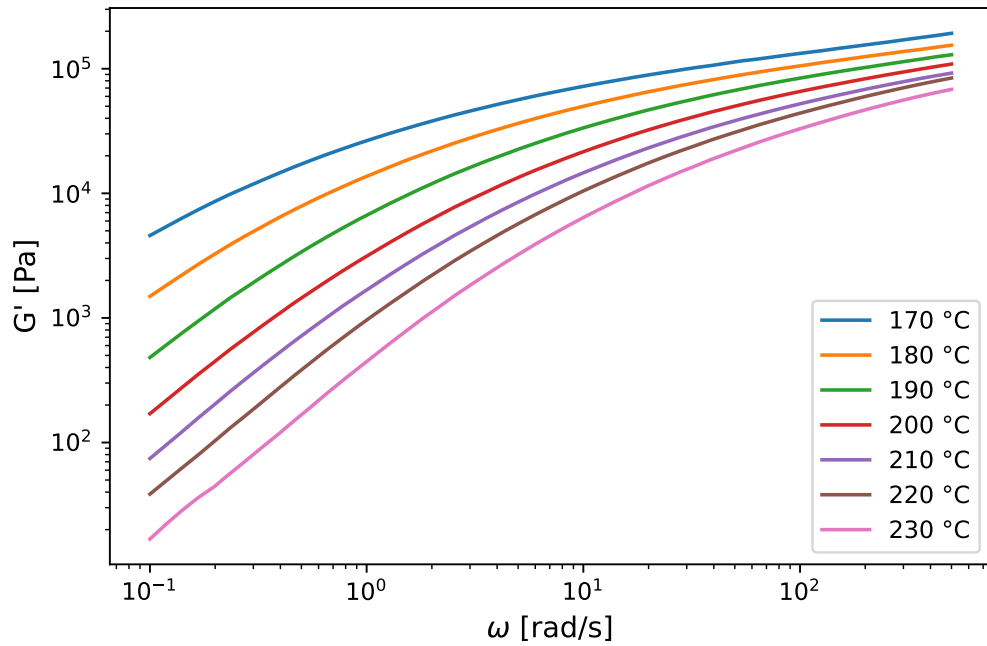


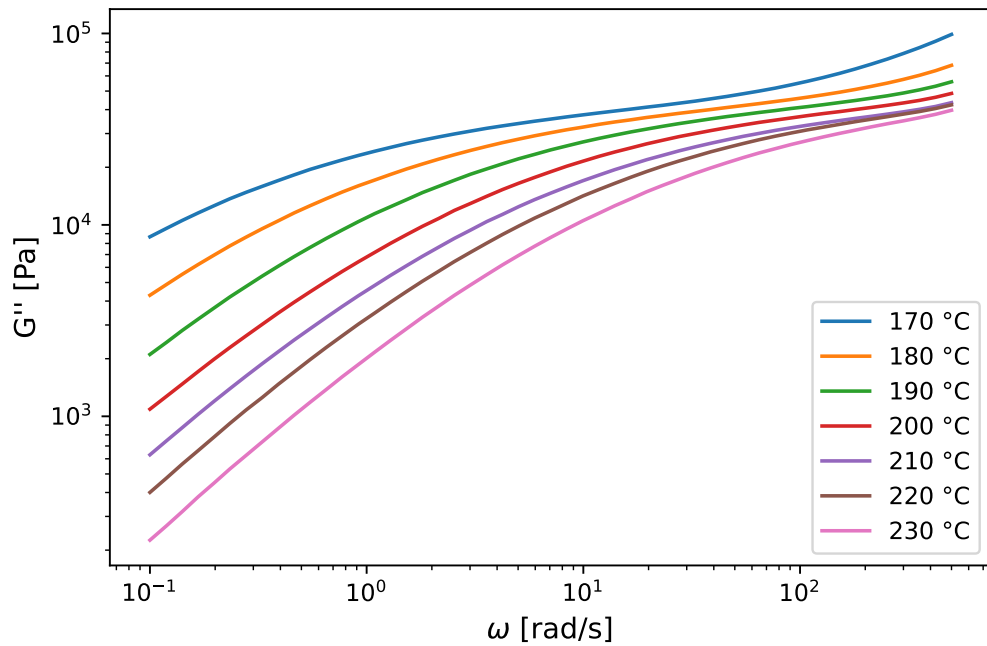
Figura 13 – PS192: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 230^\circ\text{C}$

2 PS280

2.1 MÓDULOS DINÂMICOS

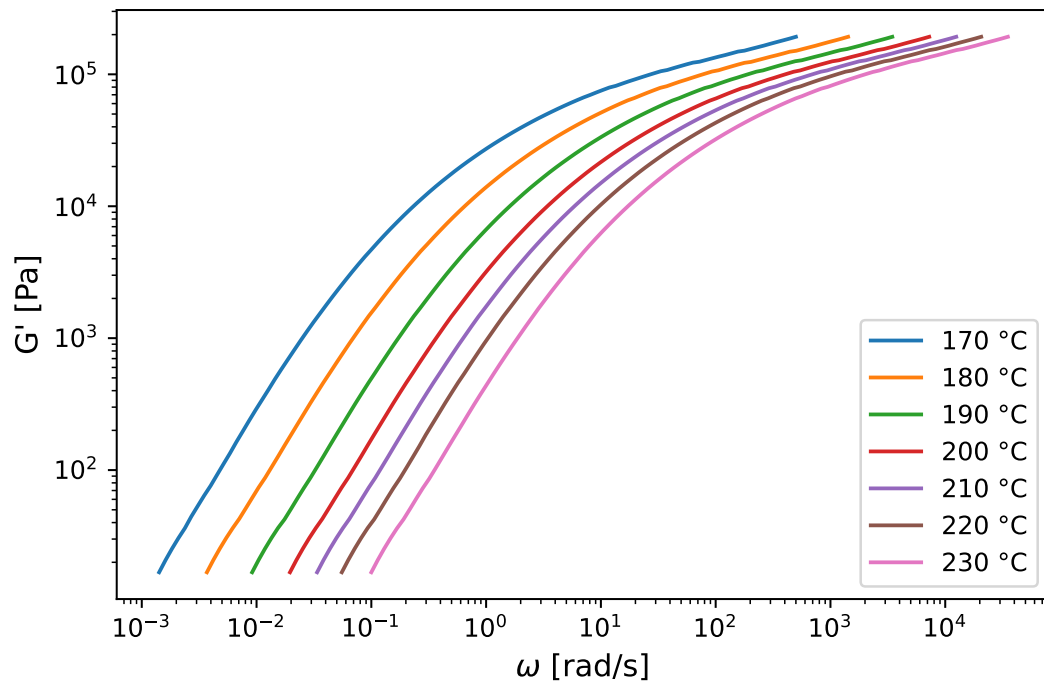


(a)

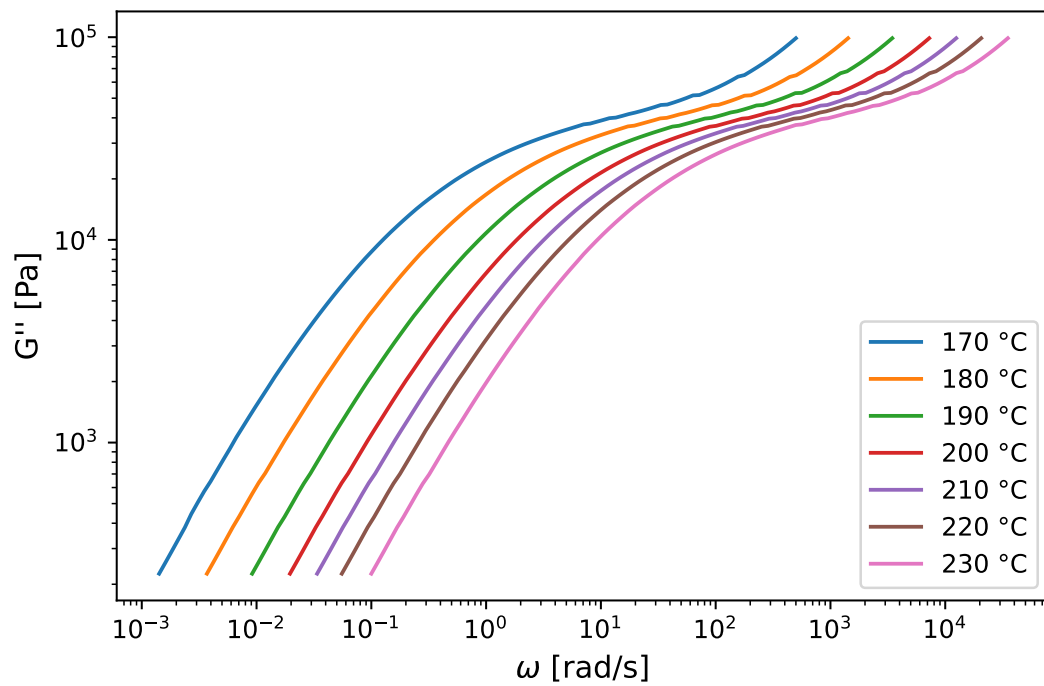


(b)

Figura 14 – PS280: Dados de reometria de (a) G' - Módulo de armazenamento e (b) G'' - Módulo de perda



(a)



(b)

Figura 15 – PS280: Curvas mestras construídas com os dados de reometria para (a) G' - Módulo de armazenamento e (b) G'' - Módulo de perda

2.2 MASSAS MOLARES MÉDIAS

Tabela 3 – PS280: Resultados do PolyWeight utilizando os módulos dinâmicos obtidos à temperatura T

T [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$1,33 \pm 0,03$	$3 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
180	$1,3 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
190	$1,2 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
200	$1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
210	$0,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
220	$0,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$2, \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
230	$0,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$

Tabela 4 – PS280: Resultados do PolyWeight utilizando as curvas mestras à temperatura de referência T_{ref}

T_{ref} [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$1,04 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$
180	$1,2 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$
190	$1,3 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,1$
200	$1,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,1$
210	$1,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$
220	$1,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$
230	$1,2 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$

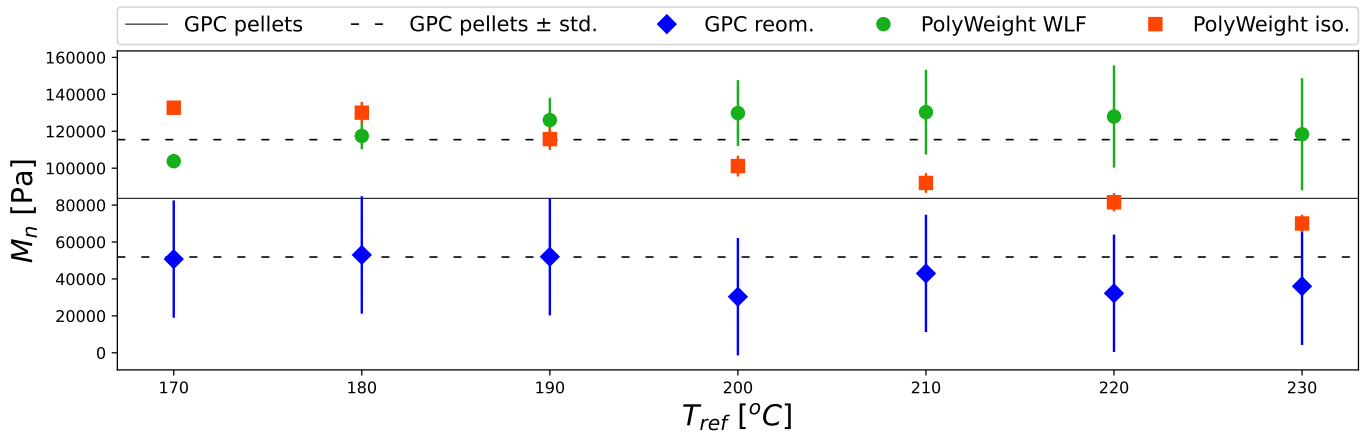


Figura 16 – PS280: Valores de M_n obtidos por GPC e com o PolyWeight

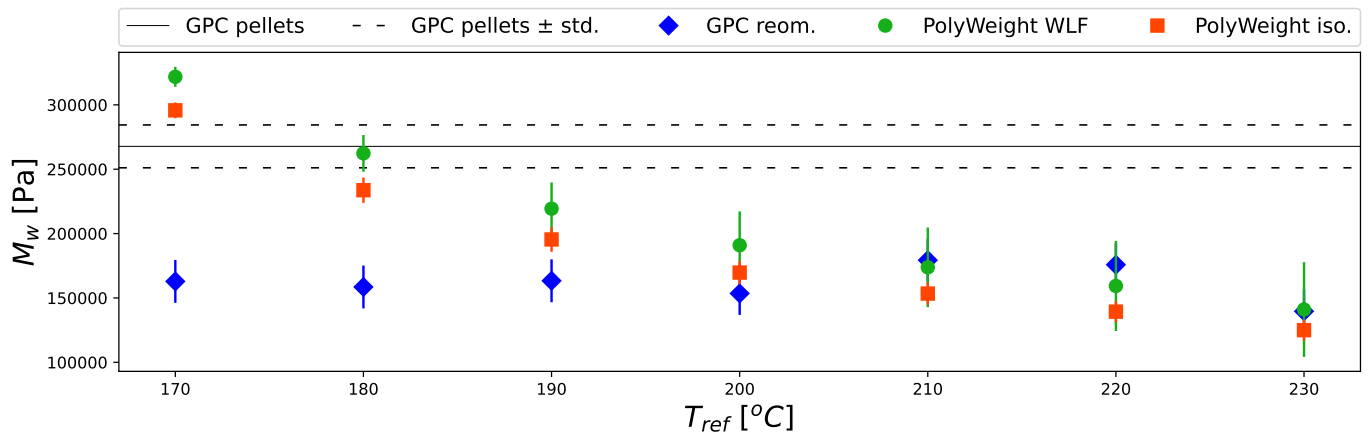


Figura 17 – PS280: Valores de M_w obtidos por GPC e com o PolyWeight

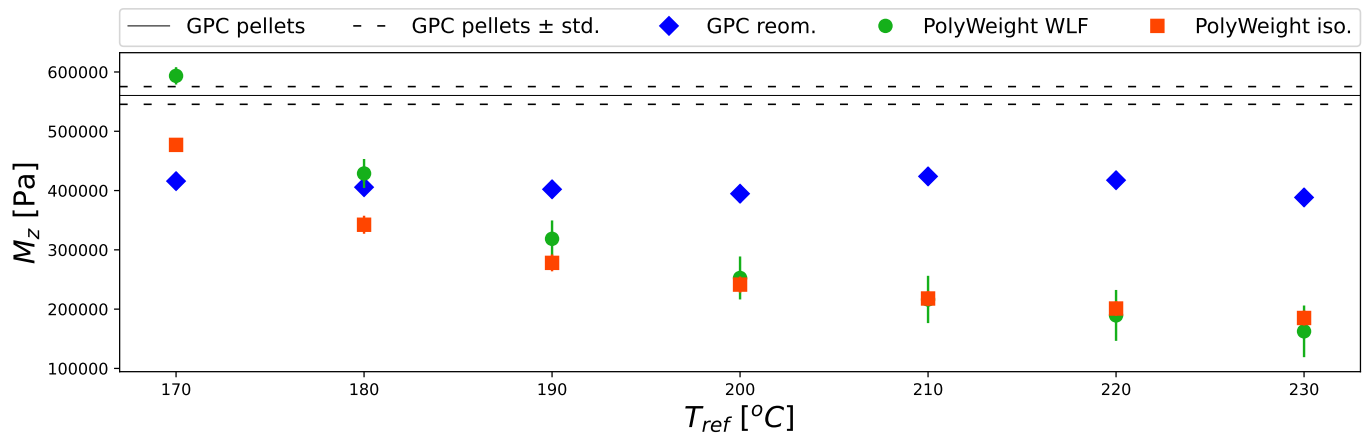


Figura 18 – PS280: Valores de M_z obtidos por GPC e com o PolyWeight

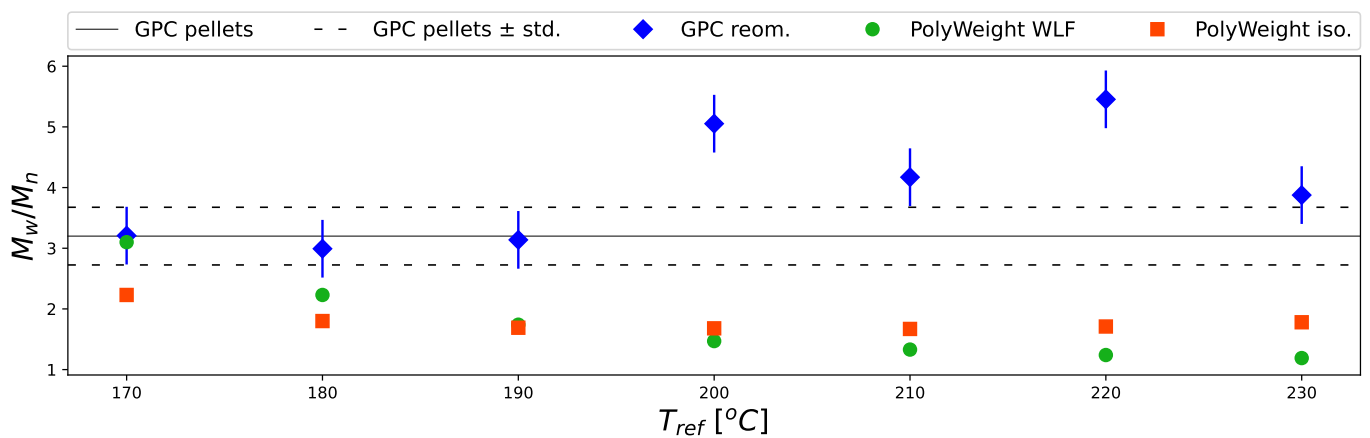


Figura 19 – PS280: Valores de índice de polidispersão obtidos por GPC e com o PolyWeight

2.3 DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

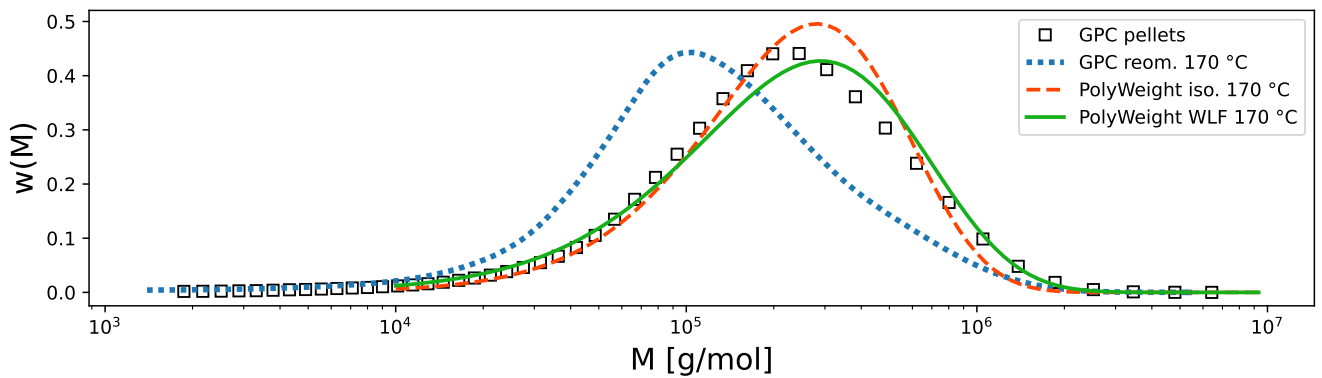


Figura 20 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 170^{\circ}\text{C}$

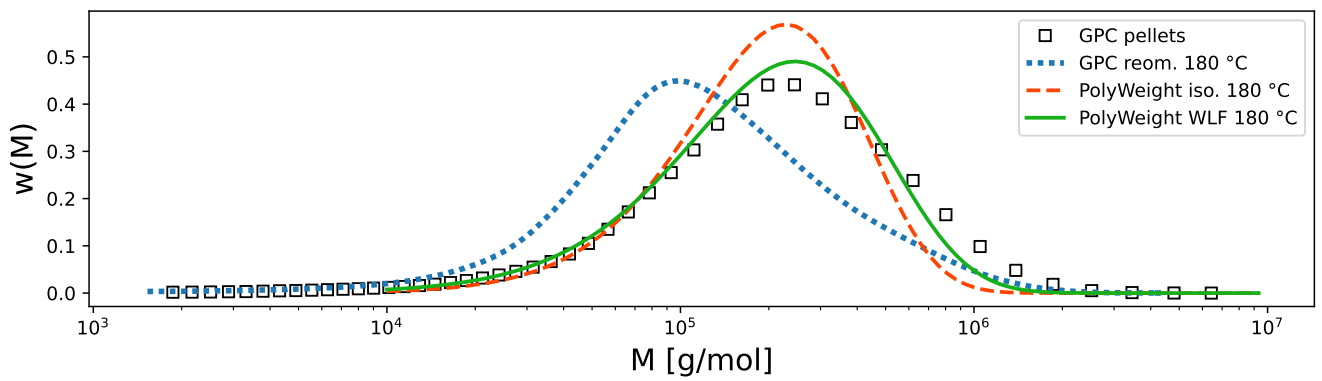


Figura 21 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$

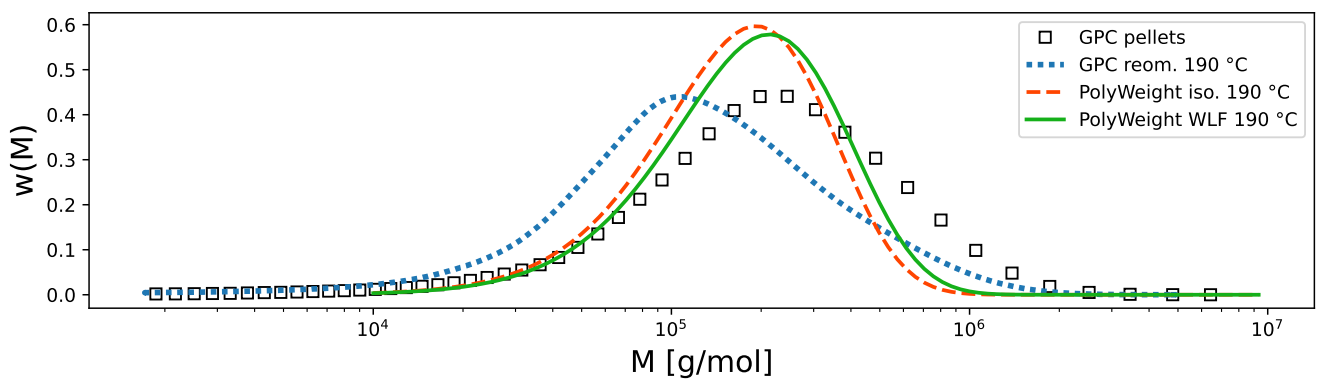


Figura 22 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 190^{\circ}\text{C}$

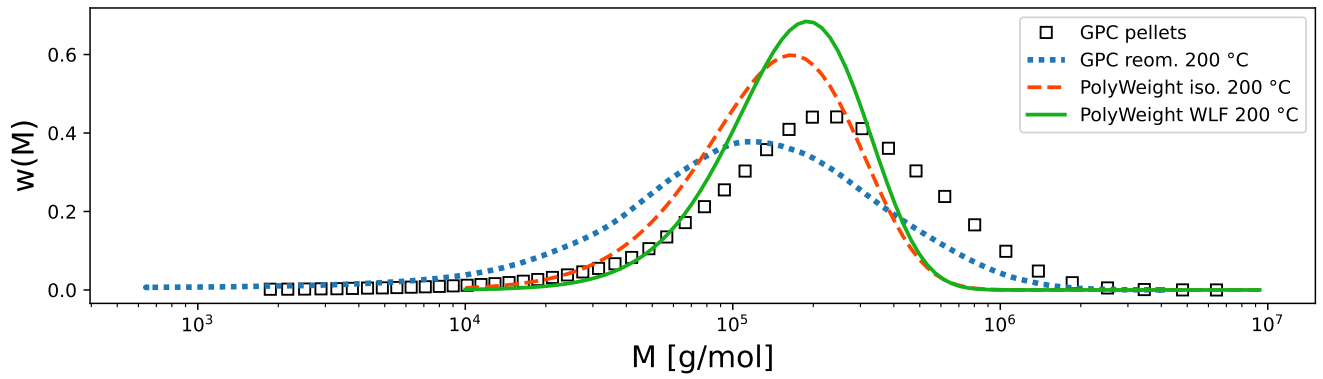


Figura 23 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 200^{\circ}\text{C}$

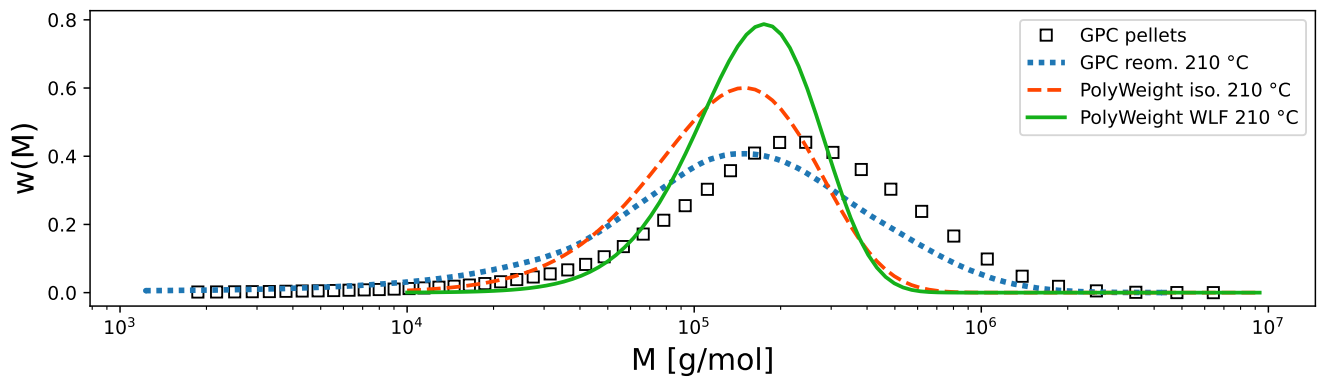


Figura 24 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 210^{\circ}\text{C}$

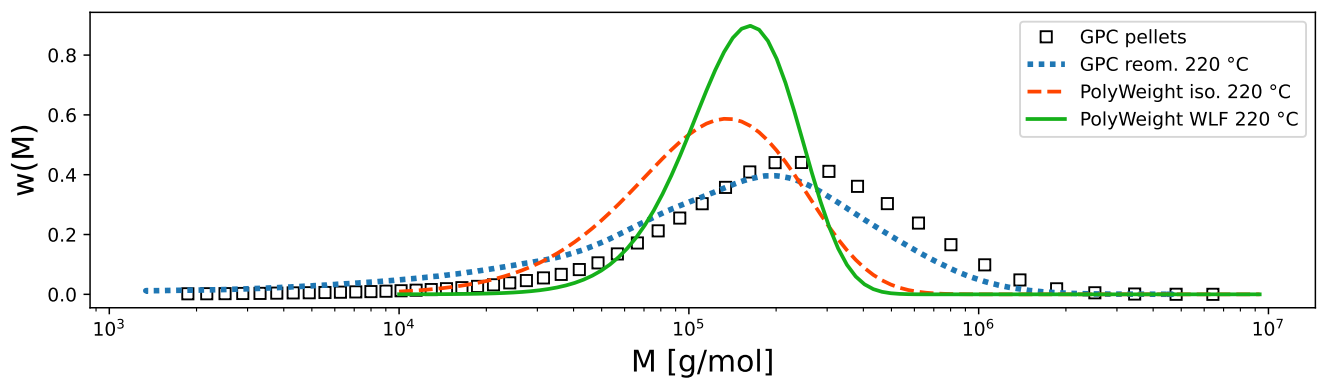


Figura 25 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 220^{\circ}\text{C}$

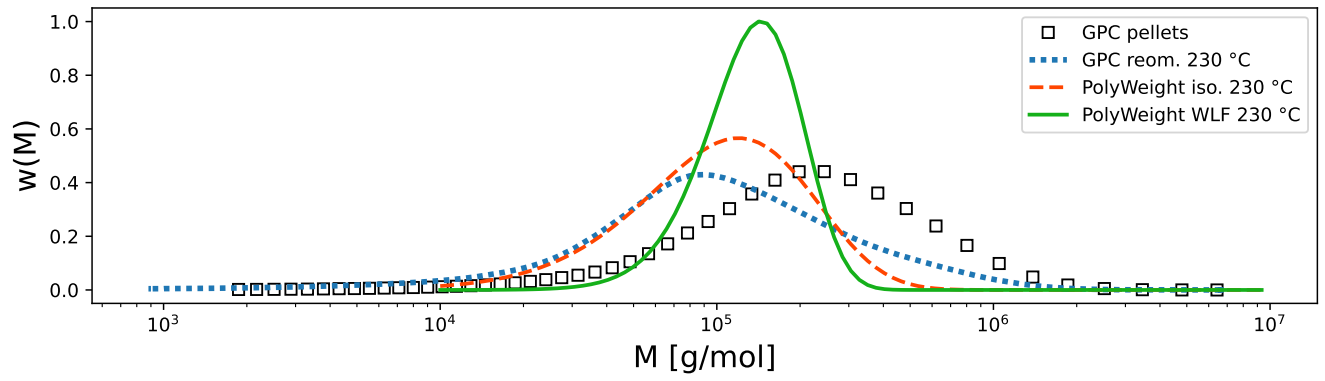
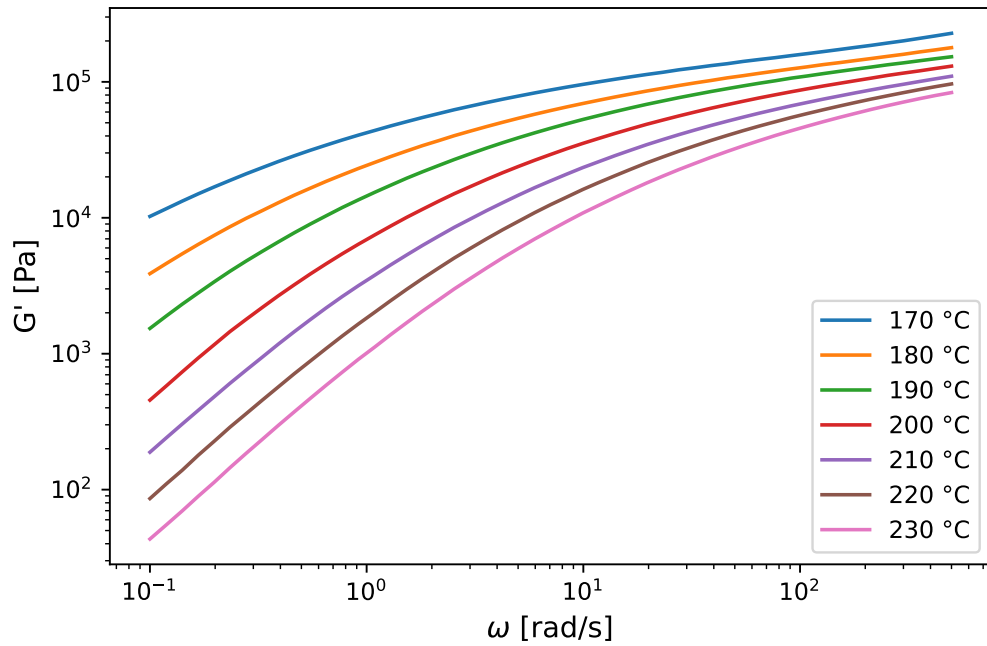


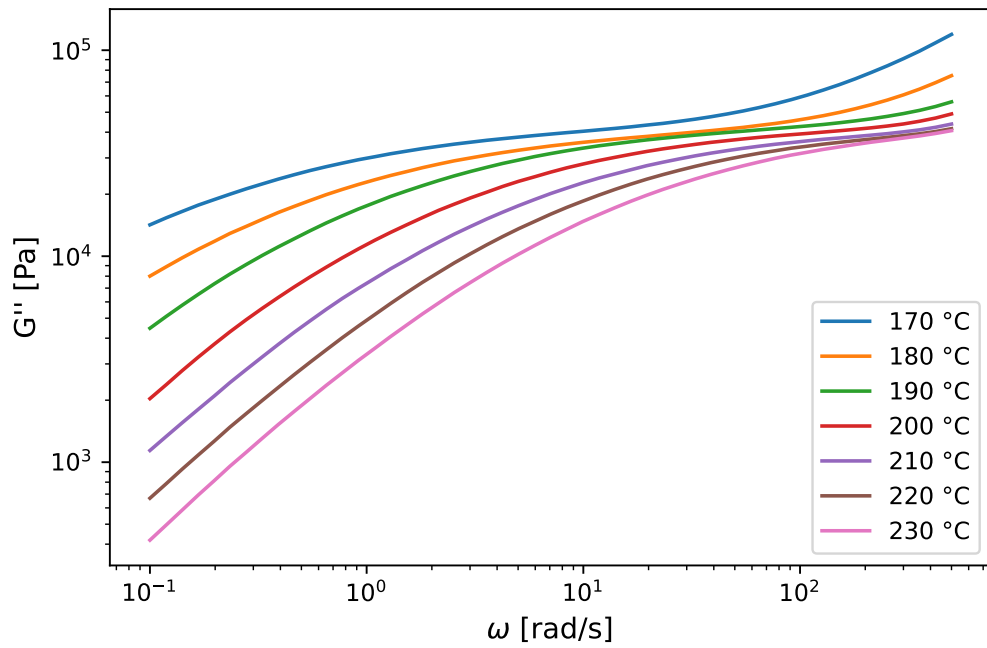
Figura 26 – PS280: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 230^\circ\text{C}$

3 PS350

3.1 MÓDULOS DINÂMICOS

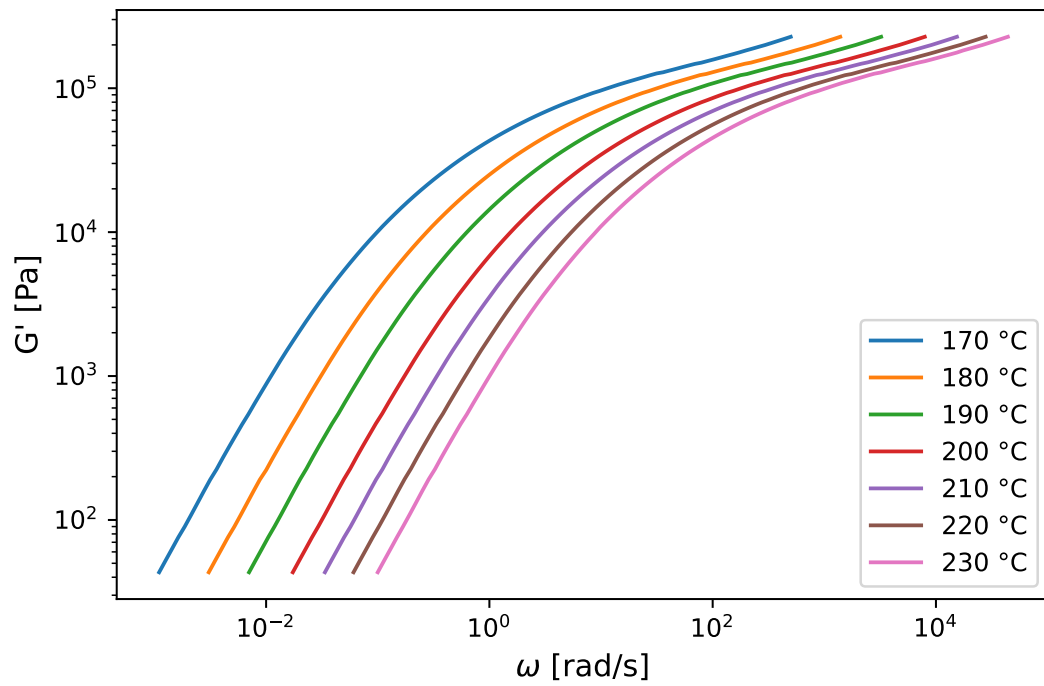


(a)

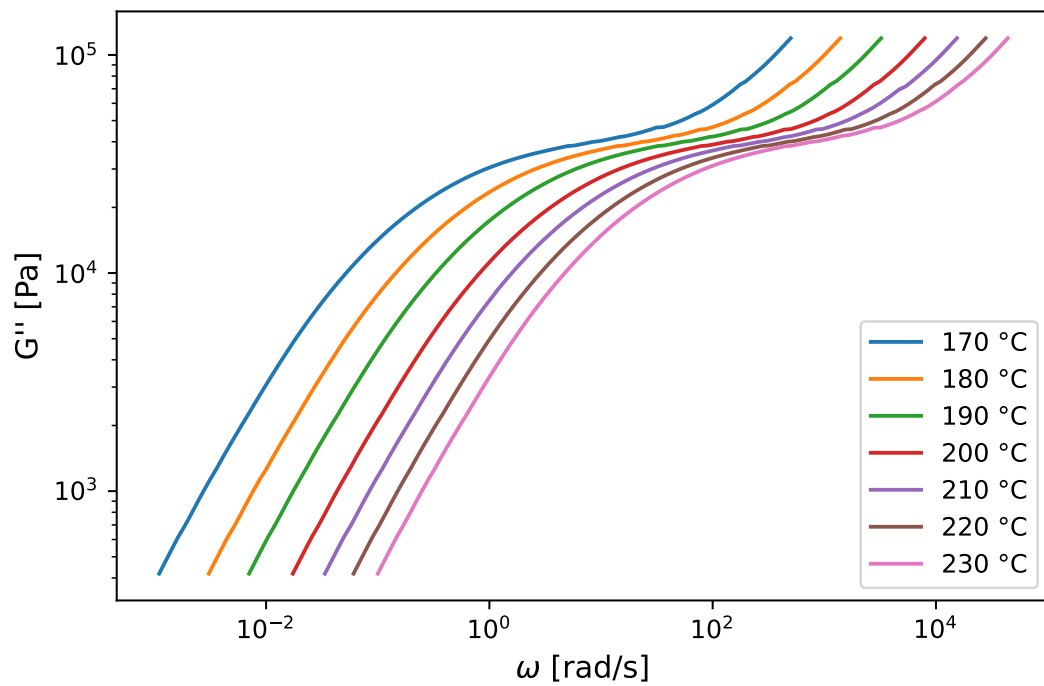


(b)

Figura 27 – PS350: Dados de reometria de (a) G' - Módulo de armazenamento e (b) G'' - Módulo de perda



(a)



(b)

Figura 28 – PS350: Curvas mestras construídas com os dados de reometria para (a) G' - Módulo de armazenamento e (b) G'' - Módulo de perda

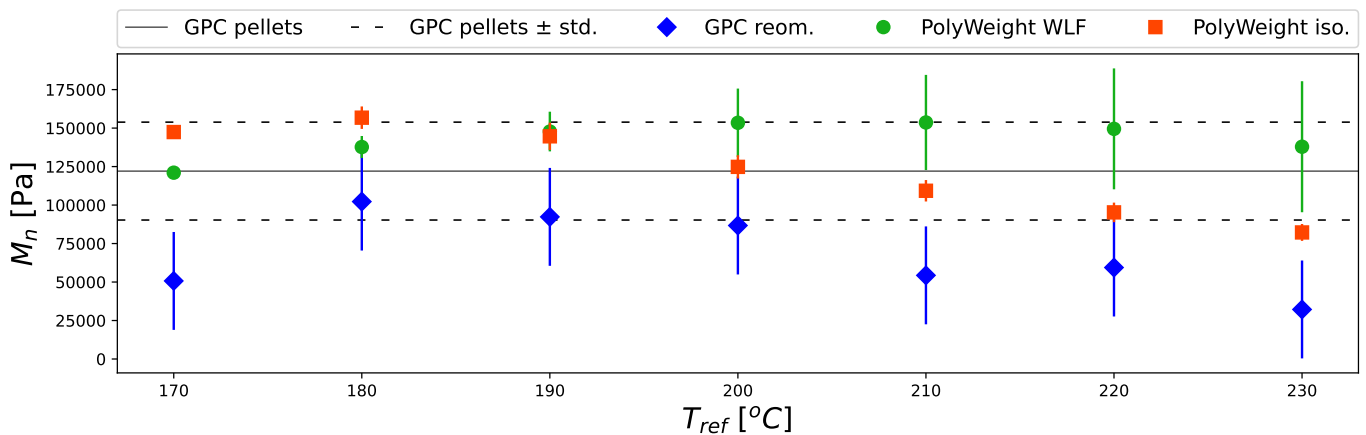
3.2 MASSAS MOLARES MÉDIAS

Tabela 5 – PS350: Resultados do PolyWeight utilizando os módulos dinâmicos obtidos à temperatura T

T [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$1,47 \pm 0,03$	$3,6 \pm 0,1$	$6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
180	$1,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
190	$1,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
200	$1,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
210	$1,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
220	$1 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
230	$0,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$

Tabela 6 – PS350: Resultados do PolyWeight utilizando as curvas mestras à temperatura de referência T_{ref}

T_{ref} [°C]	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
170	$1,21 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$
180	$1,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$
190	$1,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,1$
200	$1,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,1$
210	$1,5 \pm 0,3$	$2 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,1$
220	$1,5 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,1$
230	$1,4 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,1$

Figura 29 – PS350: Valores de M_n obtidos por GPC e com o PolyWeight

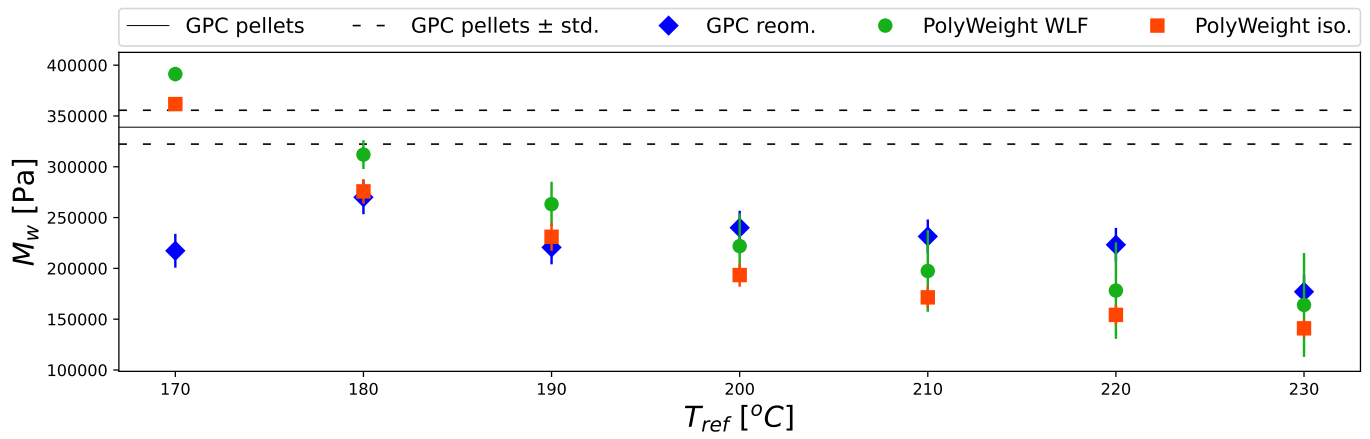


Figura 30 – PS350: Valores de M_w obtidos por GPC e com o PolyWeight

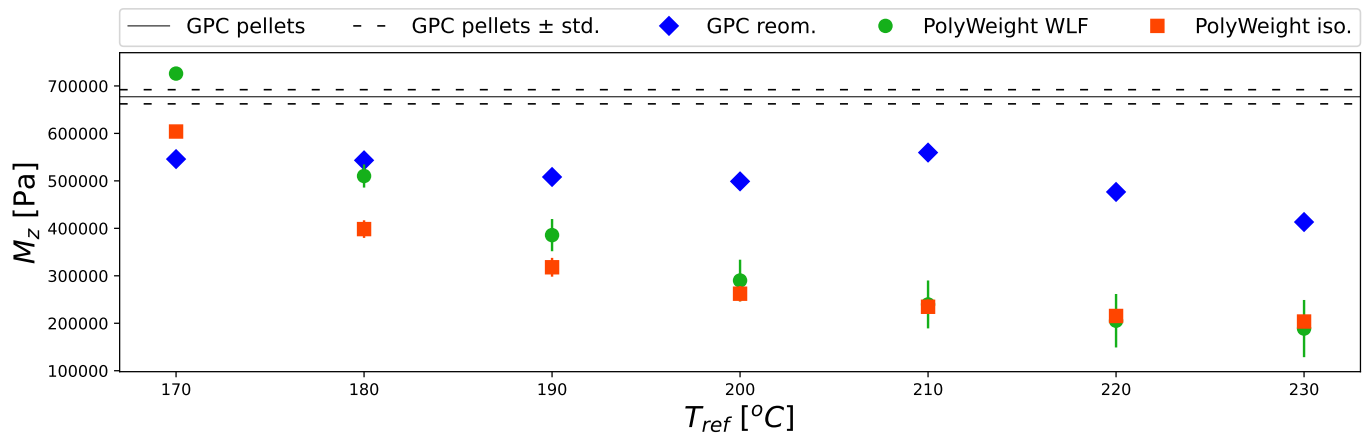


Figura 31 – PS350: Valores de M_z obtidos por GPC e com o PolyWeight

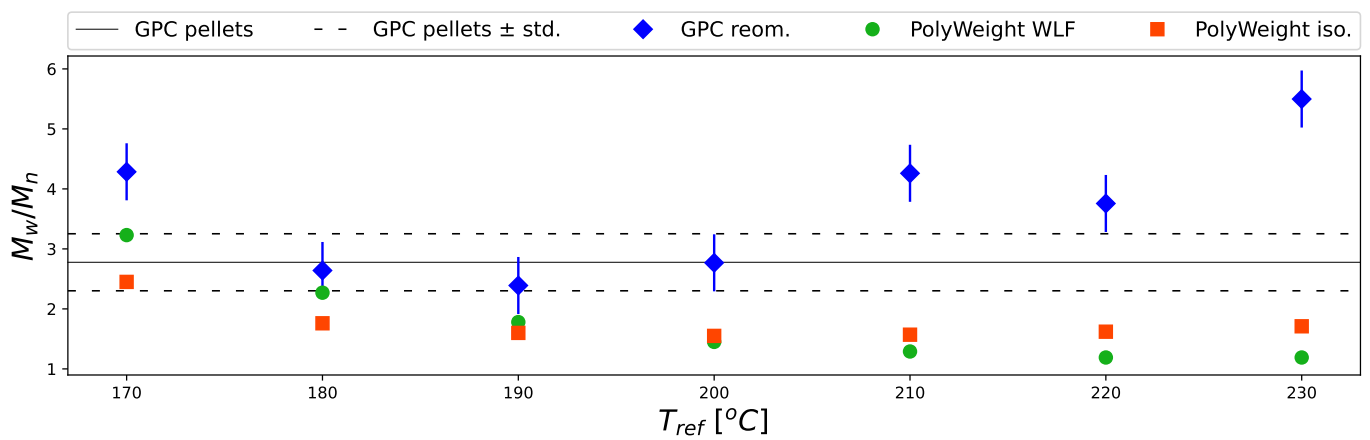


Figura 32 – PS350: Valores de índice de polidispersão obtidos por GPC e com o PolyWeight

3.3 DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

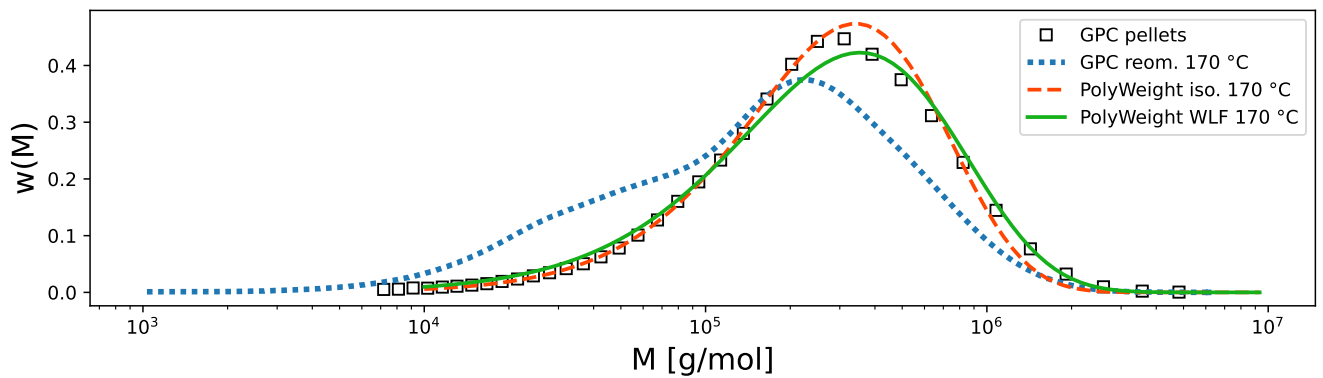


Figura 33 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 170^{\circ}\text{C}$

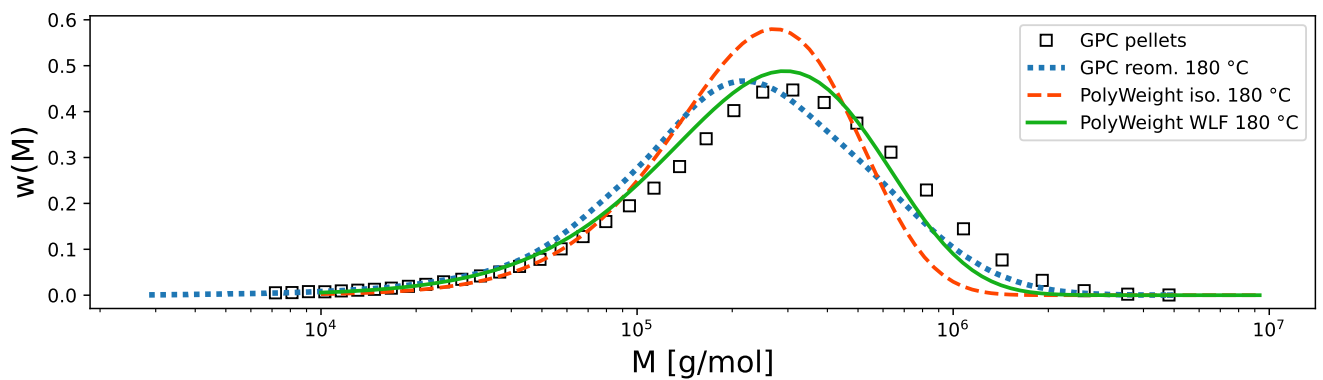


Figura 34 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 180^{\circ}\text{C}$

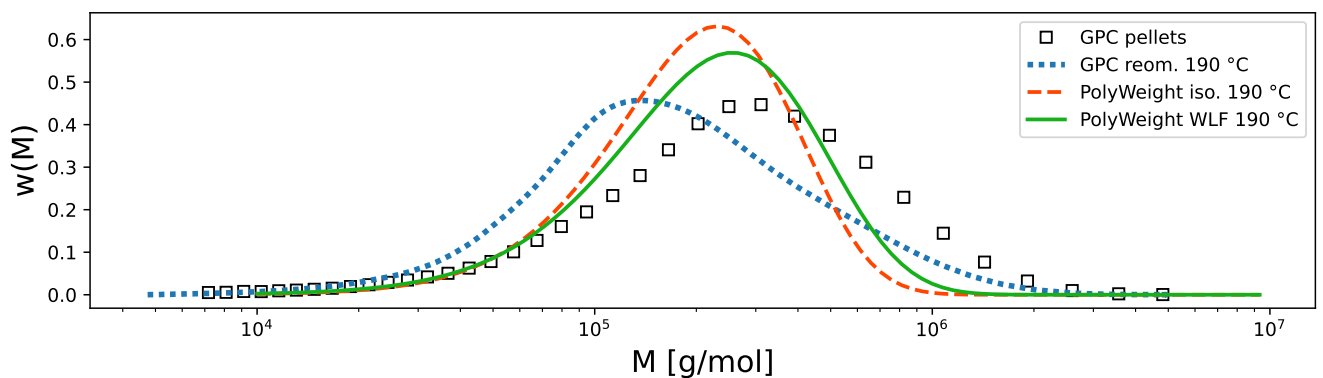


Figura 35 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 190^{\circ}\text{C}$

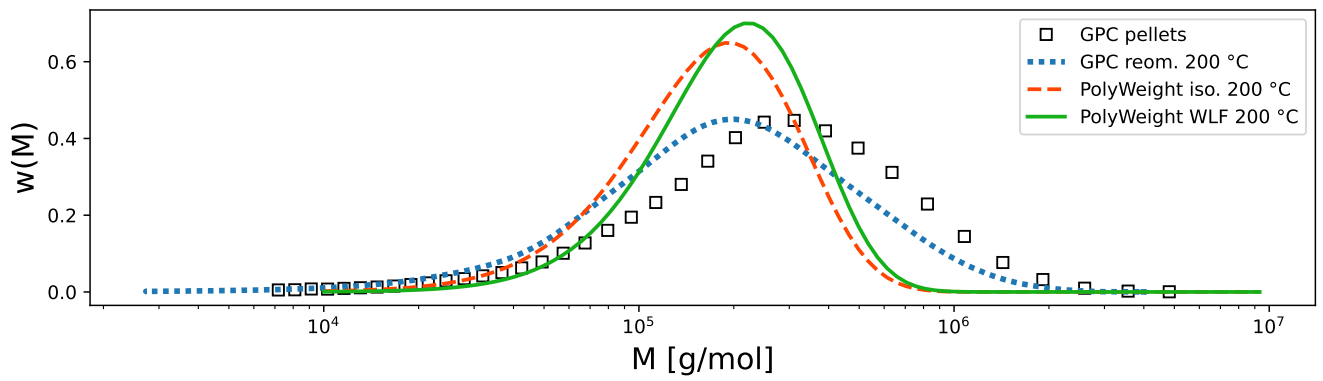


Figura 36 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 200^{\circ}\text{C}$

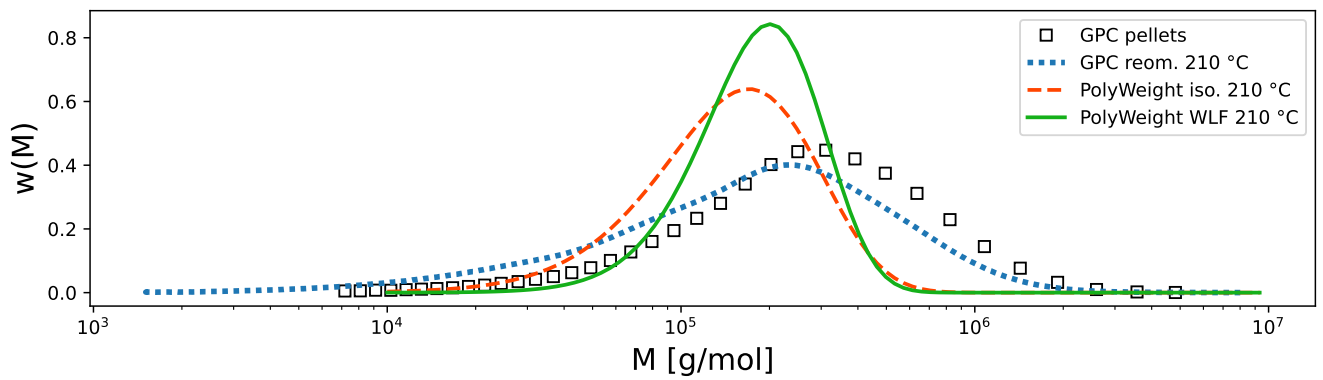


Figura 37 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 210^{\circ}\text{C}$

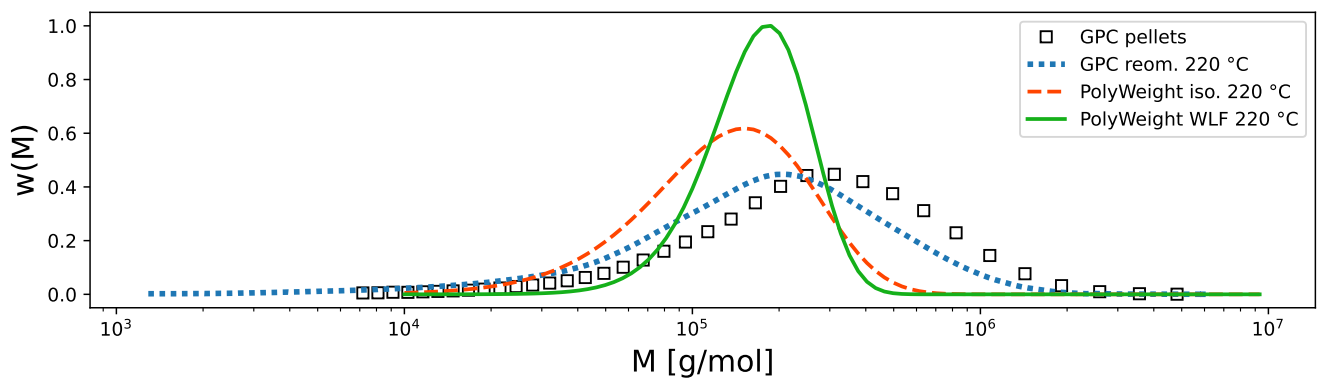


Figura 38 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 220^{\circ}\text{C}$

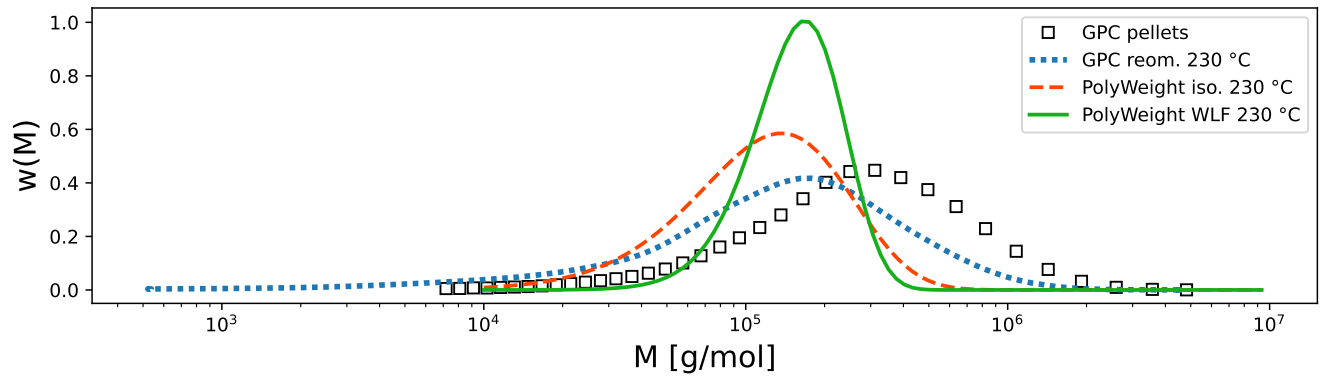


Figura 39 – PS350: MWDs obtidas por GPC e com o PolyWeight para T e $T_{ref} = 230^\circ\text{C}$

APÊNDICE B – Manual do usuário

Atilio Minotto

PolyWeight User Manual 1.0.0

2024

CONTENTS

1	ABOUT POLYWEIGHT	2
1.1	Version history	2
1.2	GitHub	2
1.3	License and registration	2
1.4	Installation	2
1.5	Data formats	3
1.5.1	Input files	3
1.5.2	Output files files	4
1.6	Contact and information	5
2	INTRODUCTION: MWD AND ANALYTICAL RHEOLOGY	6
2.1	Linear viscoelasticity of polymers	6
2.2	Relaxation mechanisms	8
2.3	Analytical rheology and MWD determination	10
3	THEORETICAL BASIS	12
3.1	Generalized Analytical Relation	12
3.2	Generalized Exponential Distribution	13
3.3	Rouse modes	16
4	POLYWEIGHT	18
4.1	Graphical interface and shared resources	18
4.2	GAR model	21
4.2.1	Settings	22
4.3	GEX model	23
4.3.1	Settings	25
5	EXAMPLE: USE CASE	27
	REFERENCES	30

1 ABOUT POLYWEIGHT

PolyWeight is dedicated to molecular weight determination of linear polymers. By utilizing dynamic moduli, users can calculate MWD as well as molecular weight averages such as M_n , M_w , and M_z with two solving methods: one method based on an analytical relation and one way based on a parametric model.

1.1 VERSION HISTORY

- 0.5.0 · Release date: 30/07/2023
- 1.0.0 · Release date: TBA
 - *GEX model settings button*: Inclusion of the button to access the menu and all settings;
 - *GEX model settings window*: Included option to change the lower limit of the frequency window; included option to change the kernel and value of the “n” parameter of the BSW kernel; option to include Rouse modes and value of the “kR” parameter referring to Rouse relaxation times;
 - *GEX model lower button menu*: New button with a function to export the fitted dynamic moduli.

1.2 GITHUB

License information, installation and usage instructions as well as data and log files can be found on [GitHub](#).

1.3 LICENSE AND REGISTRATION

PolyWeight is licensed under the [GNU General Public License v3.0](#).

The software is also registered with the Brazilian national industrial property institute (INPI) with the following information under the number BR512024001067-0 since 2023-07-31.

1.4 INSTALLATION

It is recommended to use Anaconda (or Miniconda) to install the required packages and dependencies. Installation instructions for Miniconda (recommended) can be found [here](#). It is advisable creating and using a [conda environment](#).

- Open Anaconda Prompt (Windows) or a terminal window (Linux or MacOS);
- Download the code and all the necessary folders and files:

```
git clone https://github.com/a-minotto/PolyWeight.git
```

- If you choose to use the command above, you may need to install the package first:

```
conda install git
```

- Navigate to the PolyWeight directory:

```
cd /path/to/PolyWeight
```

- Create and activate the conda environment:

```
conda create -n PolyWeight-env python=3.10
```

- Activate the environment:

```
conda activate PolyWeight-env
```

- Install the required packages:

```
pip install -r requirements.txt
```

1.5 DATA FORMATS

All files to be loaded into PolyWeight must be in .txt format. Log and exported files are also saved in .txt format.

1.5.1 INPUT FILES

- **Open log file**

A log file (created with the “Save” function, presented below) can be opened with the “Open file” function, so that new analyses can be carried out on the data loaded in this way. When clicking on this button, the program informs that loading a log file will overwrite all the current analysis data, so this will only be carried out upon acceptance;

- **Relaxation time spectrum/Dynamic moduli**

The user must load a file containing the relaxation time spectrum in case of using the Generalized Analytical Relation method, or a file containing the dynamic moduli in case of using the Generalized Exponential Distribution method. In these files, the data must be arranged in 3 columns: relaxation time (in seconds), relaxation spectrum and error; frequency (in rad/s), G' (in Pascal) and G'' (in Pascal). The files must be in one of the

allowed formats (.txt, .dat or .sol) and the data must be organized by increasing frequency (from lowest to highest). If the user tries to run the software without a properly loaded file, the program will issue a warning;

- **Molecular Weight Distribution**

The MWD file (to be loaded with the “Open MWD” function) must be in one of the permitted formats (.txt, .dat or .sol), and the data must be arranged in two columns: molar mass (in g/mol) and, distribution. The data must be organized by increasing molar mass (from lowest to highest);

- **Reptation parameters**

Values can be typed in specific fields, observing the units of each parameter. These choices must be made based on the user’s previous knowledge based on the rheology of the polymer in question and on the specific literature. The default decimal separator is the dot;

- **Material parameters**

It is also possible to create a set of parameters with the “New material” option, which after being saved, becomes available for selection in the “Dropdown menu”. If there is a problem with the value of any parameter (for example, value not typed, wrong value format, etc) the program will issue a warning and will only be executed after correction.

1.5.2 OUTPUT FILES FILES

- **Save log file**

The “Save” function creates a log file in .txt format with the values of the reptation parameters, the selected settings and their respective values, the average molecular weights obtained in the current analysis, the MWD resulting from the analysis and the input data set (relaxation spectrum or dynamic moduli). If no analysis has been carried out, the program will show a message stating that there is no data to be saved;

- **Export resulting MWD**

Once calculated, the molecular weight distribution resulting from any of the methods can be exported to a .txt file by clicking the button “Export MWD/Exp. MWD”. The data will be arranged in two columns: molar mass (in g/mol) and, distribution. The data will be organized by increasing molar mass (from lowest to highest);

- **Export fitted moduli**

The “Generalized Exponential Distribution” method has a function that allows the user to export the dynamic moduli resulting from the optimization process by clicking the button “Exp. Mod.”. A .txt file will be generated with the data arranged in 3 columns

organized by increasing frequency (from lowest to highest): frequency (in rad/s), G' (in Pascal) and G'' (in Pascal);

- **Copy molecular weight averages**

Average molecular weights can be copied to the clipboard once calculated. As the values are not selectable, this can be done using the “Copy to clipboard” option, which appears when right-clicking inside the numerical values area. This option is only activated when there are values shown and they can be inserted elsewhere with the keyboard shortcut Ctrl+V;

- **Save figures**

An image toolbar appears below the graphics area. It can be used to interact (zoom in and out) with the graphics and, if the user wishes, to save them in .png format.

1.6 CONTACT AND INFORMATION

If you have any questions, suggestions or just want to say hi, please don't hesitate to get in touch: minotto93@gmail.com or amneto2@ucs.br.

2 INTRODUCTION: MWD AND ANALYTICAL RHEOLOGY

Determining the molecular weight distribution (MWD) in polymer science and technology is paramount. Knowledge of the average length and statistical distribution of polymer chains enables the prediction of numerous physical-chemical and rheological properties (SPERLING, 2005). Several relationships have been proposed between molecular weight and polymer properties, including glass transition temperature, viscosity, rheological behavior, and optical characteristics (JR, 2019). Some of these properties dictate processing conditions, while others define the potential applications of a particular polymer.

Size-exclusion chromatography (SEC), particularly gel permeation chromatography (GPC), is the conventional experimental technique for determining MWD. This method passes a diluted polymer solution through a set of columns, where polymer chains are separated by size based on different elution times (JR, 2019). Despite its widespread use, GPC encounters specific challenges, such as the requirement for a calibration curve (often obtained using a different polymer from the one being analyzed), the variation of results with experimental conditions, the associated costs (MEAD, 1994), and the impossibility of the analysis of insoluble (or difficult-to-solubilize) polymers like polytetrafluoroethylene (PTFE) (MEAD, 1994; WASSERMAN, 1995; WU, 1988). Chromatographic techniques also encounter difficulties in analyzing polymers with very high molecular weights (above 10^6 g/mol). Despite advances in these techniques over the years, the determination of MWD for ultrahigh molecular weight polymers is still a topic of interest (IANNIELLO et al., 2023).

Alternative methods based on analytical rheology have been developed to address these challenges (WU, 1985; TUMINELLO, 1986). These methods aim to extract details about the molecular structure of a polymer from its viscoelastic response (SHANBHAG, 2012). Apart from preventing the need to dissolve the polymer, the advantage of using rheological properties is their heightened sensitivity to the high molecular weight tail of the MWD curve compared to GPC (DEALY; READ; LARSON, 2018).

2.1 LINEAR VISCOELASTICITY OF POLYMERS

According to Morrison (2001), measuring viscosity would be sufficient to characterize the flow properties of a purely Newtonian material, however, polymers require measurements for both viscosity and elastic characteristics. The experimental determination of the relaxation modulus, $G(t)$, although feasible, may not be the best option from the point of view of technical feasibility. Dealy, Read e Larson (2018) points out that, even with very long test times, the sample will never be completely relaxed due to its long-term stability and equipment time limitations. The difficulty of generating practically instantaneous strain and monitoring stress

(due to a rapid initial decay and very small values over longer times) also add to the technical obstacles.

The most popular procedure for experimental characterization of the linear viscoelastic behavior of a polymer melt is to obtain the dynamic moduli — i.e., the storage modulus, $G'(\omega)$, and the loss modulus, $G''(\omega)$ — through oscillatory shear (DEALY; READ; LARSON, 2018).

As Dealy, Read e Larson (2018) describes, this type of experiment consists of subjecting the sample to a homogeneous stress or strain that varies sinusoidally. In a controlled strain experiment, this deformation should be as close as possible to a sinusoid, such that

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (2.1)$$

where γ_0 is the amplitude of the strain and ω is the angular frequency of the oscillation. For sufficiently small values of γ_0 where the response is linear, the resulting stress is also sinusoidal and can be represented as

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (2.2)$$

where σ_0 is the stress amplitude and δ is called the loss angle. This technique is known as low-amplitude oscillatory shear (SAOS). The most commonly used SAOS results are dynamic moduli as a function of frequency, which can be related to stress (DEALY; READ; LARSON, 2018):

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]. \quad (2.3)$$

The resulting SAOS data can also be represented by the ratio between the stress and strain amplitudes, $G_d = \sigma_0/\gamma_0$, and by the loss angle as a function of frequency, $\delta(\omega)$. They also relate to dynamic moduli:

$$G' = G_d \cos(\delta), \quad (2.4a)$$

$$G'' = G_d \sin(\delta). \quad (2.4b)$$

Dealy, Read e Larson (2018) also points out that dynamic moduli can be represented as components of the complex modulus $G^*(\omega)$, such that

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \quad (2.5)$$

In this case, G_d is the absolute magnitude of the complex modulus, $|G^*|$, and δ is the angle between G' and G'' in the complex plane.

The relaxation modulus, in turn, can be calculated from the dynamic moduli (FERRY, 1980):

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt, \quad (2.6a)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos(\omega t) dt. \quad (2.6b)$$

Note that the determination of $G(t)$ from the equations 2.6a and 2.6b is done by solving an inverse problem. In other words, an inverse problem is the process of using a set of collected observations to determine which factors or model produces them (TARANTOLA, 2005; ASTER; BORCHERS; THURBER, 2018).

Another way to represent the relaxation modulus is through the generalized Maxwell model

$$G(t) = \int_0^{\infty} h(\tau) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau}, \quad (2.7)$$

which expresses the modulus $G(t)$ as a sum of exponentials (i.e., a decomposition into Maxwell modes) weighted by the relaxation spectrum, $h(\tau)$. The latter, in turn, is a representation of the relaxation mechanisms and their corresponding relaxation times (τ) (DEALY; READ; LARSON, 2018). The relaxation times can be determined for each fraction of chains with mass M :

$$\tau = \tau(M) = kM^{\alpha}, \quad (2.8)$$

where k and α are experimental constants similar to those found in the Mark-Houwink-Sakurada equation (SPERLING, 2005).

In the same way as with $G(t)$, the relaxation spectrum also appears in viscoelastic relationships that involve the dynamic moduli (FERRY, 1980):

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} h(\tau) \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{d\tau}{\tau}, \quad (2.9a)$$

$$G''(\omega) = \int_0^{\infty} h(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{d\tau}{\tau}. \quad (2.9b)$$

The methodology for obtaining the relaxation spectrum using regularization — a widespread mathematical tool for numerically solving inverse problems (ASTER; BORCHERS; THURBER, 2018) — is discussed in a series of articles (HONERKAMP; WEESE, 1989; HONERKAMP; WEESE, 1990; ELSTER; HONERKAMP; WEESE, 1992; HONERKAMP; WEESE, 1993) and implemented in a *software* called NLREG (WEESE, 1993) (an acronym for *Non Linear REGularization*). This methodology was later revised and gained an implementation in the form of a MATLAB[®] (TAKEH; SHANBHAG, 2013) package and Python language (SHANBHAG, 2019; SHANBHAG, 2020).

2.2 RELAXATION MECHANISMS

If knowledge of the molecular structure of a polymer makes it possible to create rheological models with the purpose of predicting its viscoelastic response, the opposite path is also possible: inferring details regarding the physicochemistry of the polymer given its viscoelastic response. This field of study is called analytical rheology. Analytical rheology needs models that describe the relaxation mechanisms in a polymer so that it is possible to establish

mathematical relationships with viscoelastic behavior. Some of these models and relationships will be briefly discussed here.

The entanglements between polymer chains result from their high molecular weights and the high number of possible conformations. This entanglement process, however, is not a static process, as Bretas (2005) highlights; due to the continuous movement, the macromolecules intertwine and disentangle themselves continuously. Doi e Edwards (1986) summarizes the dynamics of polymers in an entangled state as follows: For chains below a certain length, the effect of entanglements is not important, so the dynamics can be described by the Rouse model. On the other hand, for chains above a certain length, the dynamics are governed by the reptation model.

The Rouse model, named after its creator (ROUSE JR, 1953), assumes that macromolecules can be described as spheres connected by ideal springs with Brownian motion. de Gennes' reptation theory (DE GENNES, 1971; DE GENNES, 1979) (also known as the "tube model") describes the movement of long linear polymer chains in a solvent or melt. The path of a chain is delimited by the obstacles imposed by neighboring chains, so that the macromolecule appears to move like a snake inside a tube.

The tube model served as the basis for the double reptation model conceived by the studies of Tsenoglou (TSENOGLOU, 1987) and des Cloizeaux (CLOIZEAUX, 1988) who introduced a mixing rule that mathematically relates the MWD, $w(M)$, to the relaxation modulus, $G(t)$. The generalized mixing rule (DEALY; READ; LARSON, 2018) has the form of a Fredholm integral equation of the first kind (ASTER; BORCHERS; THURBER, 2018) and is given by

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left(\int_{M_e}^{\infty} F^{1/\beta}(t, M) w(M) \frac{dM}{M} \right)^{\beta}, \quad (2.10)$$

where G_N^0 is the plateau modulus, β is the reptation parameter and $F(t, M)$ is the kernel function that describes the relaxation of a fraction of chains with mass M . The lower limit of the integral, M_e , is the entanglement molecular weight; that is, the minimum molecular weight that a chain must have for it to begin to intertwine with adjacent chains and, therefore, the minimum limit for reptation to occur.

Despite this, it may be necessary to include the contribution from the Rouse model. This occurs because, even in the region of molecular weights above M_e , there is a range in which the Rouse modes add to the relaxation processes of the reptation model, as described by Thimm et al. (2000) and shown in Figure 1. The complete relaxation spectrum, $h(\tau)$, is described as a sum of the relaxation processes:

$$h(\tau) = h_{rept}(\tau) + h_{Rouse}(\tau), \quad (2.11)$$

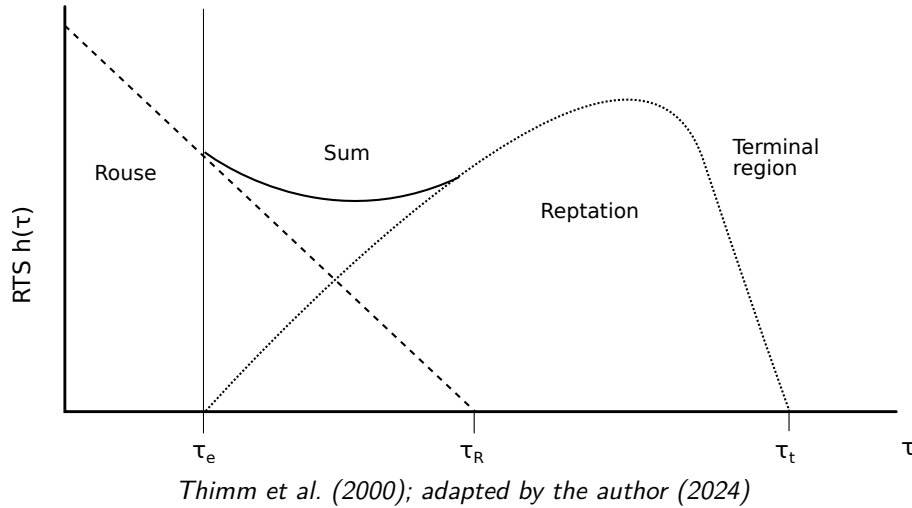
where $h_{rept}(\tau)$ and $h_{Rouse}(\tau)$ are, respectively, the relaxation spectra of the reptation processes

and Rouse modes. For $\tau < \tau_R$, the Rouse spectrum can be expressed by

$$h_{Rouse}(\tau) = k_R \tau^{-1/2}, \quad (2.12)$$

where k_R is an experimental constant, similar to the equation 2.8.

Figure 1 – Relaxation processes in the relaxation spectrum



Another option, according to Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002), is to express the contribution of the Rouse modes through a linear mixing rule that can be added to the equation 2.10, given by

$$\frac{G_{Rouse}(t)}{G_N^0} = \int_{M_e}^{\infty} F_{Rouse}(t, M) w(M) \frac{dM}{M}. \quad (2.13)$$

In this case, F_{Rouse} is the Rouse relaxation function for a monodisperse polymer, analogous to the kernel function described previously.

2.3 ANALYTICAL RHEOLOGY AND MWD DETERMINATION

The ineffectiveness of existing practical methods — such as SEC — for the characterization of some polymers has led to the development of alternatives based on the relationship between viscoelasticity and molecular weight. This has become possible due to advances in the understanding of molecular movements through theories such as reptation and Doi-Edwards polymer dynamics. Analytical rheology presents itself as a viable option due to several factors: price, ease of use, convenience, direct relationship with important properties, molar mass, etc. (SHANBHAG, 2012). The curves of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$, for example, are highly sensitive to variations in the molecular weight and its distribution, as well as the chemical composition of the polymeric material (MORRISON, 2001).

Following this analysis, several approaches can be taken into consideration with regard to how to solve the inverse problem; that is, more specifically, which path will be taken to determine the molecular weight distribution. Among these approaches, it is possible to mention:

- i) Regularization (WASSERMAN; GRAESSLEY, 1992; WASSERMAN, 1995): Given the dynamic modules, a methodology similar to that used in the relaxation spectrum problem is applied to the equation 2.10. The influence of parameters such as β and the choice of kernel function is widely discussed for different polymers (MAIER et al., 1998);
- ii) Parameterization (NOBILE; COCCHINI; LAWLER, 1996; WOOD-ADAMS; DEALY, 1996; CARROT; GUILLET, 1997; NOBILE; COCCHINI, 2000; NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002; COCCHINI; NOBILE, 2003): A parametric form is chosen for the molar mass distribution, which can be unimodal or multimodal;
- iii) Stabilization (MEAD, 1994; ANDERSSSEN; MEAD; IV, 1997): This method aims to determine the statistical moments (i.e. the mean molar masses) of the distribution and not the complete MWD;
- iv) Analytical relations (WU, 1988; THIMM et al., 1999; THIMM; FRIEDRICH; HONERKAMP, 1999; THIMM et al., 2000; NOBILE; COCCHINI, 2008): These relations are computationally less expensive alternatives than regularization and parameterization, despite having been derived from them.

3 THEORETICAL BASIS

3.1 GENERALIZED ANALYTICAL RELATION

Obtaining MWD through analytical relationships is based on closed mathematical forms, with which it is possible to calculate the distribution without using recurrent methods or optimization processes. One of the first examples of an analytical relationship deals with the case of PTFE (WU, 1988).

The generalized analytical relationship (THIMM et al., 1999) is one of the results of the work of the Freiburg Materials Research Center in this area (HONERKAMP; WEESE, 1989; HONERKAMP; WEESE, 1990; ELSTER; HONERKAMP; WEESE, 1992; WEESE, 1993; MAIER et al., 1998), and is based on the reptation model, presenting results in agreement with those obtained by other methods such as regularization (THIMM; FRIEDRICH; HONERKAMP, 1999). This solution for obtaining MWD was implemented in PolyWeight software in the “*Generalized Analytical Relation*” tab and is described below.

The generalized mixing rule presented in the equation 2.10 is rewritten in normalized form, that is, so that the molecular weight scale, M , is normalized by the molecular weight of the monomer in question, M_0 , such that $m = M/M_0$:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left(\int_{m_e}^{\infty} F^{1/\beta}(t, m) w(m) \frac{dm}{m} \right)^{\beta}. \quad (3.1)$$

The relaxation spectrum can be written as a function of the normalized molar mass as $h(\tau(m)) = \tilde{h}(m)$ according to the relationship between the relaxation times and the molecular weight presented in the equation 2.8, expressed here in normalized form as

$$\tau(m) = km^{\alpha}, \quad (3.2)$$

whose derivative

$$\frac{d\tau}{dm} = k\alpha m^{\alpha-1} \quad (3.3)$$

allows one to rewrite the equation 2.7 as

$$G(t) = \alpha \int_0^{\infty} \tilde{h}(m') e^{-t/\tau(m')} \frac{dm'}{m'}. \quad (3.4)$$

By inserting the equation 3.4 into the normalized generalized mixing rule expressed in the equation 3.1, assuming that there is a time t_0 where $F(t_0, m) \approx e^{-t_0/\tau(m)} \approx 1$, the generalized analytical relationship is obtained

$$w(m) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{G_N^0} \right)^{1/\beta} \tilde{h}(m) \left(\int_{m_e}^{\infty} \frac{\tilde{h}(m')}{m'} dm' \right)^{(1/\beta-1)}. \quad (3.5)$$

After obtaining the distribution $w(M)$, the values of the average molecular weights M_n , M_w and M_z can be calculated in continuous form as

$$M_n = \frac{\int_0^\infty w(M') dM'}{\int_0^\infty \frac{w(M')}{M'} dM'}, \quad (3.6a)$$

$$M_w = \frac{\int_0^\infty w(M') M' dM'}{\int_0^\infty w(M') dM'}, \quad (3.6b)$$

$$M_z = \frac{\int_0^\infty w(M') (M')^2 dM'}{\int_0^\infty w(M') M' dM'}. \quad (3.6c)$$

An inverse relationship is obtained using the same procedure to determine the relaxation spectrum from the molecular weight:

$$\tilde{h}(m) = G_N^0 \left(\frac{\beta}{\alpha} \right) w(m) \left(\int_{m_e}^\infty \frac{w(m')}{m'} dm' \right)^{(\beta-1)}. \quad (3.7)$$

One issue about this method must be highlighted. The derivation of this analytical relationship relies on a simple exponential kernel with a simplification for a time in which the function takes on unit value. In his own work, Thimm et al. (1999) states that the influence of other kernel functions in a more generalized form should be explored.

3.2 GENERALIZED EXPONENTIAL DISTRIBUTION

The nature of a polymer's MWD allows it to be described by a statistical probability distribution model. The use of parametric models (where there are a finite number of parameters) is widely explored, mainly with models such as the generalized exponential distribution (GEX) and the log-normal distribution. (GLOOR, 1978; GLOOR, 1983).

In the case of the inverse problem to determine the MWD, a parametric model can be applied to narrow the range of possible solutions. The first example to combine parameterization and analytical rheology deals with the use of the viscosity curve as a function of shear rate in an optimization problem (NOBILE; COCCHINI; LAWLER, 1996). Subsequently, the same relationship was established between the dynamic moduli and the parametric model in a multi-objective setting — that is, when more than one objective function is optimized simultaneously (CARROT; GUILLET, 1997). Several developments involving these models and the determination of MWD have been carried out over the years and can be found in the literature. (NOBILE; COCCHINI, 2000; NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002; COCCHINI; NOBILE, 2003).

Despite sharing the same common basis, these various examples carry differences with regard to the implementations made by the authors, whether conceptual, mathematical or computational. The approach used in PolyWeight is based on the work of Nobile and Cocchini (COCCHINI; NOBILE, 2003; NOBILE; COCCHINI, 2008) and is described below.

The generalized exponential function (GEX) used to represent a molecular weight distribution is given by

$$w_{GEX}(a, b, m_0, M) = \frac{b}{\Gamma\left(\frac{a+1}{b}\right)} \left(\frac{M}{m_0}\right)^{a+1} \exp\left[-\left(\frac{M}{m_0}\right)^b\right], \quad (3.8)$$

where a , b and m_0 are the three distribution fitting parameters, M is the molecular weight and Γ is the gamma function. It is observed that in several references the parameter m_0 is often written in capital letters, which can lead to confusion with the notation of the molecular weight of the monomer. Therefore, in this work we chose to use lowercase letters to differentiate the notation.

As shown by Carrot e Guillet (1997), the M_n , M_w and M_z averages can be expressed in terms of these parameters as

$$M_n(a, b, m_0) = m_0 \frac{\Gamma\left(\frac{a+1}{b}\right)}{\Gamma\left(\frac{a}{b}\right)}, \quad (3.9a)$$

$$M_w(a, b, m_0) = m_0 \frac{\Gamma\left(\frac{a+2}{b}\right)}{\Gamma\left(\frac{a+1}{b}\right)}, \quad (3.9b)$$

$$M_z(a, b, m_0) = m_0 \frac{\Gamma\left(\frac{a+3}{b}\right)}{\Gamma\left(\frac{a+2}{b}\right)}. \quad (3.9c)$$

The link between the rheological behavior of the polymer and the parametric model is made through the generalized analytical relationship (THIMM et al., 1999). By inserting the equation 3.8 into the inverse analytical relationship represented in the equation 3.7, a parametric form for the relaxation spectrum is obtained:

$$\tilde{h}(M) = G_N^0 \left(\frac{\beta}{\alpha}\right) \frac{b}{\Gamma^\beta\left(\frac{a+1}{b}\right)} \left(\frac{M}{m_0}\right)^{a+1} \exp\left[-\left(\frac{M}{m_0}\right)^b\right] \Gamma^{\beta-1}\left(\frac{a+1}{b}, \left(\frac{M}{m_0}\right)^\beta\right). \quad (3.10)$$

The next step consists of obtaining the parameters a , b and m_0 . This can be done through an optimization process. For example: Applying the equation 3.10 to the viscoelastic relations defined in the equations 2.9a and 2.9b, rheological models are obtained depending on these variables. These models can be used in some estimation method in such a way that the values of a , b and m_0 are found for which there is a better fit to the experimental data.

The issue surrounding the simplification of the *kernel* function raised by Thimm et al. (1999) is revisited here. Nobile e Cocchini (2008) points out that this simplification applies well to cases where the molecular weight distribution is smooth enough to override the minutiae of the *kernel* and/or for polymers with polydispersity greater than 1. To get around In this

situation, Nobile e Cocchini (2008) proposes a generalized form for these analytical relationships in order to consider different kernels.

While the equation 2.7 indicates a decomposition of the relaxation modulus into Maxwell modes, a generalized spectral decomposition can be expressed as

$$G(t) = \int_0^\infty \hat{h}(\lambda) f(t, \lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (3.11)$$

where $f(t, \lambda)$ are the generalized modes (and, consequently, λ can be interpreted as the generalized time vector). In this way, the relationship $\hat{h}(\lambda) = \hat{h}[\lambda(M)] = \tilde{h}[M(\lambda)]$ is established, where \tilde{h} is the same function represented in the equation 3.7.

The authors indicate that generalized modes, in turn, can be decomposed into Maxwell modes, such that

$$f(t, \lambda) = \int_0^\infty h_f(\tau, \lambda) e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau}. \quad (3.12)$$

Therefore, the relaxation spectrum $h(\tau)$ can be established again as

$$h(\tau) = \int_0^\infty h_f(\tau, \lambda) \tilde{h}[M(\lambda)] \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (3.13)$$

such that $h_f(\tau, \lambda)$ is the relaxation function itself (i.e., the relaxation spectrum) of the chosen *kernel*.

Nobile e Cocchini (2008) makes the deduction for the BSW kernel (BAUMGAERTEL; SCHAUSBERGER; WINTER, 1990), whose relaxation function is given by:

$$h_{BSW}(\tau) = G_N^0 n \left(\frac{\tau}{\lambda} \right)^n, \quad (3.14)$$

which has non-null values for $\tau < \lambda$. In this function, n and λ are parameters. Another relationship obtained by Baumgaertel, Schausberger e Winter (1990) as a function of these parameters is the zero shear viscosity:

$$\eta_0 = G_N^0 \lambda \frac{n}{n+1}, \quad (3.15)$$

Despite pointing out that the value of the n parameter is obtained by comparing these relationships with experimental data, Nobile e Cocchini (2008) highlights that there are disagreements: for example, Baumgaertel, Schausberger e Winter (1990) suggests a value of $n = 0.22$ for polystyrene, while Wasserman (1995) recommends $n = 0.56$ also for PS.

Since the average relaxation time is given by $\tau(M) = \eta_0/G_N^0 = \lambda(M) \frac{n}{n+1}$, it is established that

$$\lambda = \lambda(M) = k \frac{n+1}{n} M^\alpha, \quad (3.16)$$

in such a way that this generalized time vector can be used in the equation 3.13 together with the BSW spectrum (equation 3.17), finally obtaining

$$h(\tau) = n\tau^n \int_0^\infty \frac{\tilde{h}[M(\lambda)] d\lambda}{\lambda^n \lambda}. \quad (3.17)$$

3.3 ROUSE MODES

The inclusion of Rouse processes in the models presented can be done in different ways. One of the alternatives is to subtract the Rouse spectrum, $h_{Rouse}(\tau)$, from the relaxation spectrum, $h(\tau)$, when the latter is determined by another method (for example, with the aforementioned software NLREG (WEESE, 1993)); in this case the Rouse spectrum can be calculated from the equation 2.12. This method is interesting especially for the GAR model, since no prior knowledge about MWD is necessary.

On the other hand, one can consider the contribution of Rouse processes to the relaxation modulus, $G(t)$, as represented in the equation 2.13. In this case, the Rouse relaxation function, $F_{Rouse}(t, M)$, can be defined (RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002) as

$$F(t, M) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=N}^{\infty} \exp\left(\frac{-i^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \exp\left(\frac{-i^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right) \right], \quad (3.18)$$

where $N = M/M_e$ and $\tau_{Rouse} = k_R M^2$. According to Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002), the first term of the equation 3.18 represents the relaxation processes of chains with mass less than M_e , while the second term represents the longitudinal modes (and therefore the weighting by factor 1/3) of chains with mass greater than M_e .

Nobile e Cocchini (2008) proposes an expression for the relaxation modulus as a function of the relaxation spectrum, such as the equation 2.7. The deduction involves inserting the relaxation function (equation 3.18) into the linear mixing rule (equation 2.13). The algebraic manipulation of these relations allows expressing the Rouse spectrum as

$$h_{Rouse}(\tau) \sum_{p=1}^{\infty} = f_{\tau, \tau_e} \frac{G_N^0 M_e}{2p\sqrt{\tau/k_R}} w\left(p\sqrt{\tau/k_R}\right), \quad (3.19)$$

$$\text{em que } f_{\tau, \tau_e} = \begin{cases} 1, & \tau < k_R M_e^2 \\ 1/3, & \tau > k_R M_e^2 \end{cases}.$$

This sum can be approximated by an integral in $x = p\sqrt{\tau/k_R}$ with increment $\Delta x = \sqrt{\tau/k_R}$:

$$h_{Rouse}(\tau) \approx f_{\tau, \tau_e} \frac{G_N^0 M_e}{2\sqrt{\tau/k_R}} \int_{\sqrt{\tau/k_R}}^{\infty} \frac{w(x)}{x} dx. \quad (3.20)$$

Some observations about this model can be highlighted:

- Nobile e Cocchini (2008) highlights that this approximation worsens over longer periods of time, however, in this region, reptation becomes the dominant relaxation mechanism;
- In the original article, the lower limit of the integral of the equation 3.20 is $\sqrt{\tau/2k_R}$, however, the authors themselves point out that factor 2 has little influence on the result;

- This model becomes convenient for use with the GEX model due to the parametric form adopted (see equation 3.8).

4 POLYWEIGHT

The software was developed in Python language and the graphical user interface (GUI) was designed specifically using the `tkinter` package (LUNDH, 1999).

All options available in the GUI allow the user to analyze the influence of different variables in obtaining the MWD.

For simplicity, the “*Generalized Analytical Relation*” method is referred to here as the GAR model, while the “*Generalized Exponential Distribution*” method is referred to as the GEX model.

4.1 GRAPHICAL INTERFACE AND SHARED RESOURCES

The interface has two tabs, one for each MWD calculation method (the details of which will be discussed later). Despite the differences regarding the specificity of each model, several functionalities and parameters are common to both, so it is possible to identify the regions of these functionalities in the interface panel. The common areas can be seen highlighted in Figure 2, showing the “*Generalized Exponential Distribution*” tab as an example:

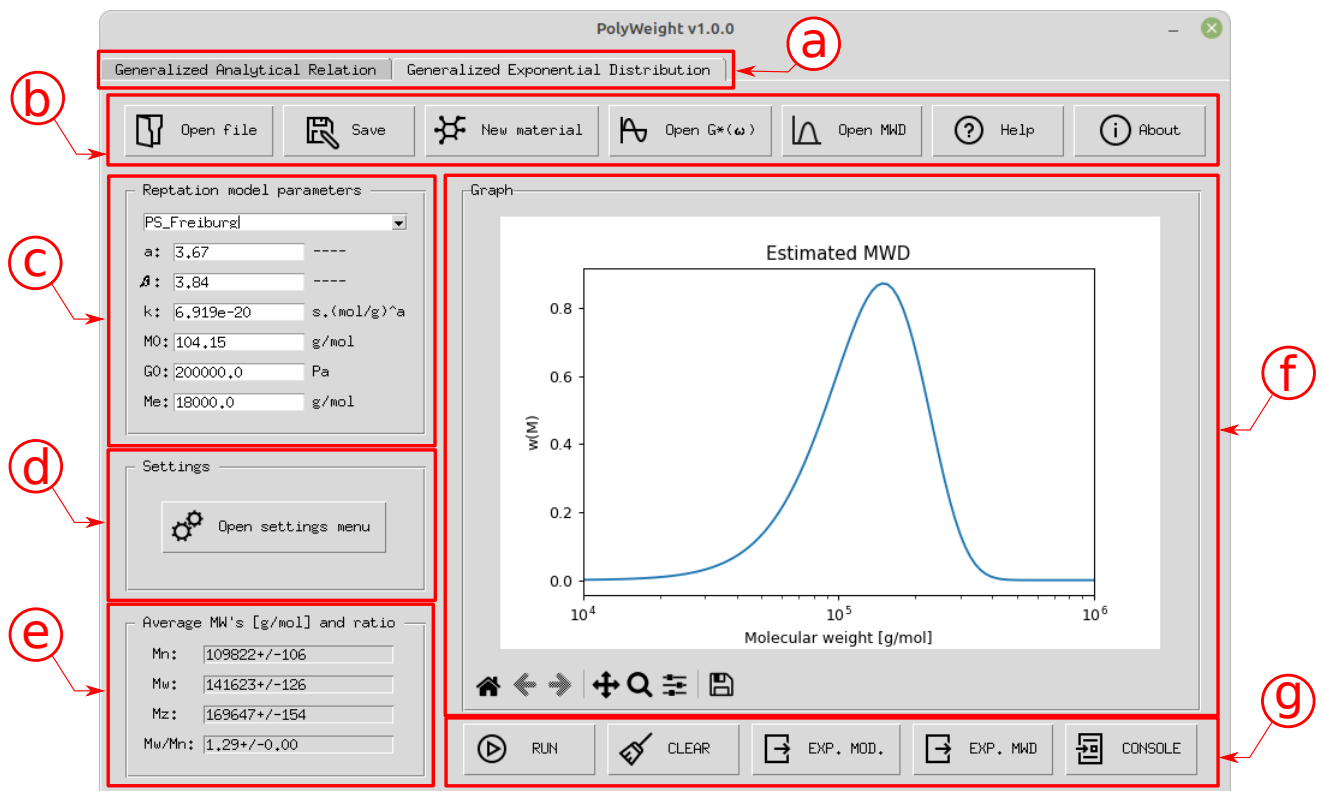


Figure 2 – PolyWeight’s graphical user interface

- a) Method selection tabs;
- b) Upper button menu:
- *Open file*: Allows the user to open a file created with the “Save” function (see next item) and containing data from a previous analysis carried out with PolyWeight;
 - *Save*: Creates a file with all data from the current analysis (resulting average molecular weights, polydispersity index, estimated MWD, settings, etc.) that can be opened later with the “Open file” function;
 - *New material*: Opens a new window (Figure 3a) for the user to create a new set of parameters for a given polymer. This set can be saved and accessed with a drop-down menu located in the “Reptation model parameters” field, which is detailed below;
 - *Open RTS/Open $G^*(\omega)$* : In the “Generalized Analytical Relation” tab, the user will find the “Open RTS” button, which allows opening the spectrum of relaxation times for a given polymer, while in the “Generalized Exponential Distribution” the user will find the “Open $G^*(\omega)$ ” button, which allows opening a file containing the dynamic moduli — the storage modulus, $G'(\omega)$, and the loss modulus, $G''(\omega)$. Note that in this case, $G^*(\omega)$, despite denote the complex modulus, is used as a synonym for the set that contains dynamic moduli for simplification purposes within the graphical user interface;
 - *Help*: Opens a window with general information about the software controls, settings and usage instructions, as well as some references;
 - *About*: General and contact information about the software and its developers.
- c) *Reptation model parameters*: The reptation model is the link between the rheology of an amorphous linear polymer and its molar mass distribution. In this field, the user must define the values of the parameters used in the calculations:
- *Dropdown menu*: The user can choose a previously created set of parameters with the option “New material”;
 - *Power law index (α)*: Experimental parameter in the scaling law that determines the relaxation time of a polymer sample of average molecular weight M , as shown in the equation 2.8. This parameter depends on the mechanisms related to the relaxation of the polymer chain. Even for the same polymer, the value of this parameter differs in the literature, depending on its experimental determination (for example, for PS, where values like $\alpha = 3$ (RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002), $\alpha = 3.38$ citelaun2005 and $\alpha = 3.67$ (MAIER et al., 1998) were used);
 - *Reptation parameter (β)*: Parameter explicitly defined in the reptation model and shown in the equation 2.10. Typically used values are $\beta = 1$ for the single reptation model and $\beta = 2$ for double reptation. However, as stated by some references, higher values may be used due to contributions from higher order

entanglements involving more than two chains or may be associated with the tube expansion model (RUYMBEKE et al., 2002). This value can be optimized depending on the range of molecular weights used, as well as the *kernel* function, presenting values as high as $\beta = 3.84$ for PS (MAIER et al., 1998);

- Molecular weight dependent time parameter (k): Experimental parameter in the scaling law that determines the relaxation time of a polymer sample of average molar mass M , as shown in the equation 2.8. In the same way as α , this parameter can be determined experimentally (MAIER et al., 1998) and will depend on the nature of the polymer under analysis. Even for the same polymer, this parameter can take on different values (for example, for PS, where values like $k = 1.05 \times 10^{-15}$ (RUYMBEKE et al., 2002) and $k = 6.919 \times 10^{-20}$ (MAIER et al., 1998) can be found);
 - Monomer molecular weight (M_0): Molecular weight of the monomer referring to the polymer used in the current analysis. This designation was maintained due to its use in references (MAIER et al., 1998; THIMM et al., 1999), but it is important to highlight that the molar mass of the monomer can be different from the mass of the repeating unit (mer) in the polymer chain;
 - Plateau modulus (G_0): Value obtained in the viscoelastic plateau region presented in the storage modulus, $G'(\omega)$, for which there is a local minimum in the loss factor, $\tan \delta$. Although it is common to use reference values found in the literature (BRANDRUP et al., 1999), different methods can be used to determine the value of G_0 if the experimental frequency range is high enough (LIU et al., 2006). If the molecular weight between entanglements (M_e) is known, one can calculate the plateau modulus as

$$G_0 = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e}, \quad (4.1)$$
 where R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T is the temperature and ρ is the density of the sample at temperature T ;
 - Molecular weight between entanglements (M_e): Average molar mass between topological constraints, as defined in the tube model (LIU et al., 2006). The values found in the literature for each polymer (BRANDRUP et al., 1999) are commonly used or calculated from the plateau modulus.
- d) *Settings*: In the “*Generalized Analytical Relation*” tab, this area contains two checkboxes with the configuration options for this method. In the “*Generalized Exponential Distribution*” tab, in this area, the “*Open settings menu*” button is present which, when pressed, opens a settings window with several options related to the GEX model. These functions are explained later in this document;
- e) *Average MW's [g/mol] and ratio*: This field displays the numerical values of the average numerical molecular weight (M_n), the weight-average molecular weight

(M_w), the z -average molecular weight (M_z) and the polydispersity index, represented by the ratio M_w/M_n (CANEVAROLO, 2002).

- f) *Graph*: Some graphs can be plotted and options are selectable through a pop-up menu that opens when right-clicking in the graph area. The options are:
- *Plot estimated distribution*: Shows the MWD calculated with the respective method. At the end of the calculation, the distribution is automatically plotted and, if the visualization is switched to another data set, it can be accessed again through this option;
 - *Plot MWD distribution only*: Plots the molecular weight distribution graph of the data loaded with the “Open MWD” option;
 - *Plot MWD + estimated distribution*: Plots the distribution loaded with the “Open MWD” option together with the distribution calculated on the same plane;
 - *Plot relaxation spectrum/Plot dynamic moduli*: Graphs the input data sets for the generalized analytic relationship and the generalized exponential distribution, respectively;
 - *Plot dynamic moduli + fitted moduli*: This option is only available for the generalized exponential distribution method and shows the dynamic moduli resulting from the fitting procedure made to the input data set;
- g) Lower button menu: It has three common buttons with the functions of executing the program (“RUN”), clearing all variables and graphics (“CLEAR”) and exporting a file with the calculated MWD (textit“EXPORT”). The “Generalized Exponential Distribution” tab has two additional buttons: “CONSOLE”, which opens a new window (shown in Figure 3b) with information and parameters of the optimization procedure done in this method, and “EXP. MOD.”, whose function is to export a file with theoretical dynamic moduli adjusted to experimental data. The “EXPORT” button is now called “EXP. MWD” for differentiation.

4.2 GAR MODEL

With the relaxation spectrum and all necessary parameters available, the MWD is calculated using the equation 3.5, so the integral is implemented with the `integrate.quad` function from the SciPy library (VIRTANEN et al., 2020). The average molecular weights M_n , M_w e M_z , represented in equations 3.6a, 3.6b and 3.6c, respectively, are also computed with the function `integrate.quad` from the SciPy library.

Some issues regarding this method must be taken into consideration (THIMM et al., 1999):

- The generalized analytical relation has low computational cost. For example, the determination of MWD via regularization is based on an optimization process in

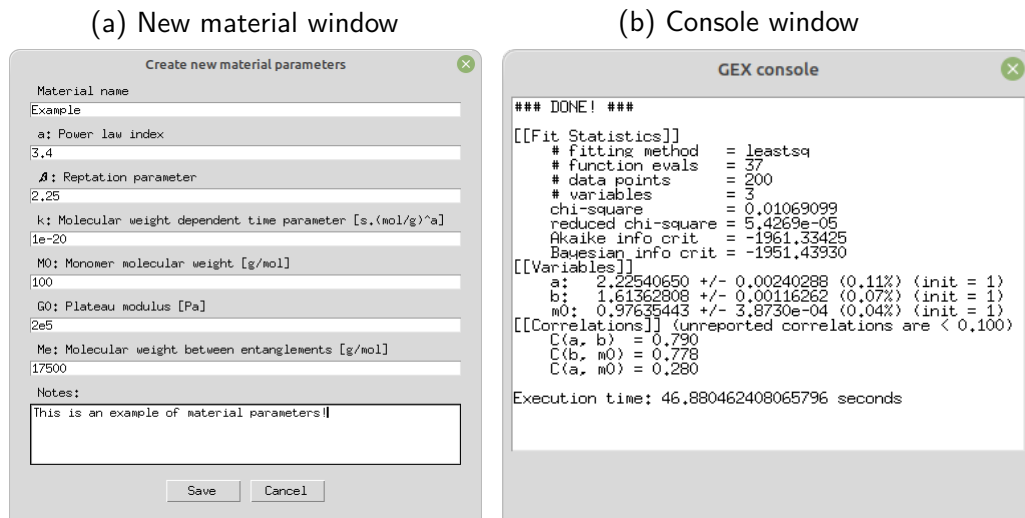


Figure 3 – Function windows

which, for each step, the integral calculation represented in the equation 2.10 must be performed. However, the generalized analytic relation method only circumvents the second inverse problem, so the first inverse problem (determination of the relaxation spectrum) must still be solved by another method;

- Unlike the relaxation modulus, dynamic moduli and complex viscosity, the relaxation spectrum depends only on the polymer properties. However, the determination of the relaxation spectrum with NLREG depends on these moduli, which in turn depend on the experimental configuration;
- This method allows you to compare and analyze the influence of parameters such as β and α on the final result, including the solution by other methods (such as regularization) for different polymers (THIMM; FRIEDRICH; HONERKAMP, 1999).

4.2.1 SETTINGS

The settings area is located between the reptation model parameters area and the average molecular weights area. Figure 4a shows this area with two *checkboxes* referring to the options available to the user:

- *Subtract M_e* : This option allows the user to shift the entire relaxation spectrum to the left by the factor $\tau_e = \tau(M_e)$, as calculated in the equation 2.8 — consequently, the entire resulting MWD will be shifted to the left by the factor M_e . Considering that the reptation model is based on the concept of entanglement between polymer chains, it is assumed that it is only valid for molar masses above M_e so that in the region below this value the relaxation processes are dominated exclusively by the Rouse and therefore, they should be disregarded (THIMM et al., 2000). Another option to get around this problem is to leave this option unchecked and use a value of M_e twice as large, which is equivalent to changing the lower limit of the equation

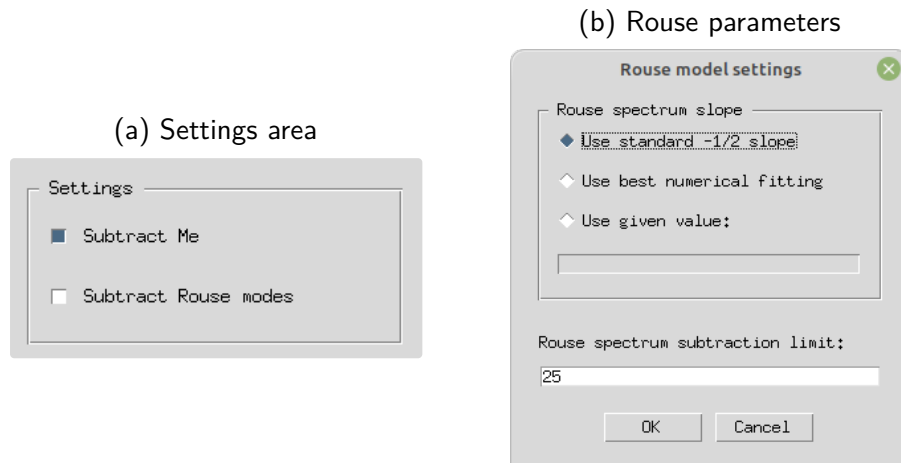


Figure 4 – GAR model settings

2.10 and, therefore, in the generalized analytic relation equation also, by the critical molar mass M_c , which is approximately $2M_e$ (LÉONARDI; ALLAL; MARIN, 2002);

- *Subtract Rouse modes*: Even if the time interval below τ_e is disregarded (or even if the entire time interval is used), the Rouse modes still influence the relaxation processes in the adjacent time interval (THIMM et al., 2000). These modes can be subtracted with this option which, when checked, opens a parameter definition window, shown in Figure 4b. In this window, the user can define the slope of the curve relating to the Rouse spectrum — the original theory assumes -0.5 as the standard slope (ANKIEWICZ et al., 2016), however there are indications that this slope may vary or even be optimized according to the curve of the relaxation spectrum (RUYMBEKE; LIU; BAILLY, 2007) — and in which time range of the spectrum the subtraction will occur. The Rouse spectrum subtraction limit is given in multiples of M_e .

4.3 GEX MODEL

To be able to represent MWD through the GEX model (equation 3.8) it is necessary to estimate the values of the parameters a , b and m_0 ; not just any values, but those that, when applied to viscoelastic models, best reproduce the experimentally observed behavior. To this end, the viscoelastic models for $G'(\omega)$ (equation 2.9a) and $G''(\omega)$ (equation 2.9b) must be expressed as a function of GEX parameters.

This can be done through the relaxation spectrum, $h(\tau)$: if considering the relaxation spectrum referring only to the reptation mechanism, the analytical form given by the equation 3.10 is used. If Rouse processes are considered, the Rouse spectrum given by the equation 3.20 is added to the analytical form. As this form of the Rouse spectrum depends on the molar mass distribution, it is possible to use the GEX model (equation 3.8), in such a way that the $h_{Rouse}(\tau)$ spectrum will also be a function of the parameters a , b and m_0 . Incorporating the

relaxation spectrum into the $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ models results in parametric models for the linear viscoelastic behavior of a polymer.

The determination of parameters can be done through an optimization process called multi-objective fitting (or multi-objective optimization). According to Sawaragi, Nakayama e Tanino (1985), a multi-objective optimization problem is formulated, for example, as follows:

$$\text{minimize } f(\mathbf{x}) = (f_1(\mathbf{x}), f_2(\mathbf{x}), \dots, f_p(\mathbf{x})), \quad \mathbf{x} \in X, \quad (4.2)$$

where there are p objective functions to be minimized simultaneously and \mathbf{x} is the vector of decision variables that belongs to the subspace S of the solution variable space (MIETTINEN, 1999). In the context of this problem, two objective functions can be defined using the reduced χ^2 :

$$\chi_{G'}^2 = F_1 = \sum_i \frac{(G'_{teo,i} - G'_{exp,i})^2}{(G'_{exp,i})^2}, \quad (4.3a)$$

$$\chi_{G''}^2 = F_2 = \sum_i \frac{(G''_{teo,i} - G''_{exp,i})^2}{(G''_{exp,i})^2}, \quad (4.3b)$$

where $G'_{exp,i}$ and $G''_{exp,i}$ are the experimental dynamic moduli obtained in the frequency range ω_i and $G'_{teo,i}$ and $G''_{teo,i}$ are the parametric models defined for this same frequency range.

The Pareto optimal solution is then sought. Augusto, Bennis e Caro (2012) states, in a simplified way, that a solution is said to be Pareto optimal if there is no way to improve one objective without making at least one of the others worse. Therefore, we want to find a set of parameters $\mathbf{x}_O = \{a_O, b_O, m_{0O}\}$ that simultaneously minimizes the values of F_1 and F_2 .

Therefore, the objective function to be used here is defined as

$$\text{minimize } F(\mathbf{x}) = (F_1(\mathbf{x}), \mu F_2(\mathbf{x})), \quad (4.4)$$

where μ is the relative weight of the objective function referring to the loss modulus fitting. This factor is included because of the difference in magnitude between the storage and loss modules, mainly in the low frequency region (the storage modulus is usually an order of magnitude smaller than the loss modulus). The inclusion of relative weight can be seen as a particular case of the weighted sum of objective functions, however, as only one of them is subject to this factor, the function $F(\mathbf{x})$ ends up being characterize as a hybrid model (COLLETTE; SIARRY, 2013).

The integrals of the equations 2.9a and 2.9b are calculated numerically using the `integrate.quad` package of the SciPy library (VIRTANEN et al., 2020). For the optimization procedure, the `Imfit` library was used. A `Minimizer` object was created based on the function defined by the equation 4.4 and then used with the function `minimize()`, maintaining the standard Levenberg-Marquardt algorithm for the fit (NEVVILLE et al., 2016).

4.3.1 SETTINGS

In the “*Generalized Exponential Distribution*” tab, by clicking on the “*Open settings menu*” — button located in the area called “*Settings*”, which stands in between the reptation model parameters area and the average molecular weights area — a settings window (represented in Figure 5) opens, presenting the user with the available options.

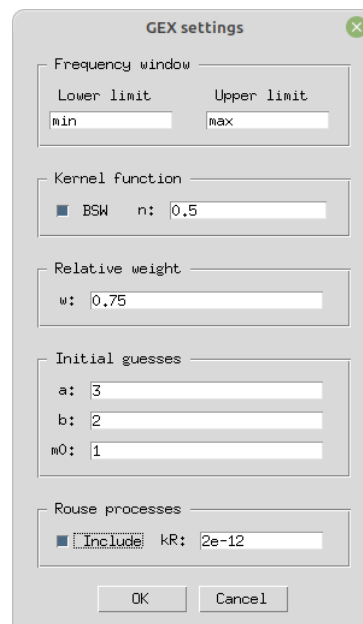


Figure 5 – GEX model settings window

- *Frequency window*: An essential discussion within this problem concerns the experimental frequency range necessary for a reliable reconstruction of the MWD (CARROT; GUILLET, 1997). The viscoelastic models of the equations 2.9a and 2.9b do not take Rouse modes into account, which may have an impact on the numerical solution of the inverse problem. As already mentioned, the relaxation spectrum has a region that, even dominated by reptation processes, is influenced by mechanisms arising from chains with lower molecular weight (THIMM et al., 2000). An alternative is to select only a part of the experimental dynamic moduli within a frequency window, aiming to exclude a portion of the moduli where there is a greater influence of the Rouse modes (NOBILE; COCCHINI, 2001; RUYMBEKE; KEUNINGS; BAILLY, 2002). Even including the Rouse processes numerically (equations 2.12 and 3.18), it may not be interesting to use the entire available frequency window, for example, if there are a large number of points or for a poor representation of viscoelastic models in the edge regions (very high or very low frequencies). PolyWeight allows you to change this window by defining the limits of this frequency window for which the fitting will be performed. The default values, “*min*” and “*max*”, indicate the use of the experimental moduli in full;

- *Kernel function*: Changes the relaxation function to the BSW kernel, so that the function represented by the equation 3.17 is applied to the viscoelastic models (equations 2.9a and 2.9b) for the optimization process. When activated, this option enables the field referring to the n parameter for the user to enter a value. If this option is unchecked, this field remains disabled and PolyWeight will consider the relaxation spectrum with the simplified kernel (equation 3.10);
- *Relative weight*: In the equation 4.4, the relative weight μ weighs the influence of the loss modulus adjustment in relation to the storage modulus fitting. With the default value, $\mu = 1$, the software assumes that both fittings have the same weight;
- *Initial guesses*: The parameters of the GEX distribution are initialized with default values ($a = b = m_0 = 1$). These fields allow you to change the initial parameter estimates and, consequently, the search in the solution space. In the case of the m_0 parameter, the initial default value and the value entered in its respective field in the settings window are multiplied by a factor 10^5 ;
- *Rouse processes*: Adds relaxation mechanisms from the Rouse model. As the GEX model takes a parametric form for the MWD, the Rouse spectrum can be calculated with the equation 3.20 and then added to the reptation spectrum (equation 3.10 or 3.17) for use in the viscoelastic models (equations 2.9a and 2.9b) and, subsequently, for the fitting. When enabled, this function activates the field in which the user can enter the value of the Rouse model constant k_R . The default value $k_R = 2 \times 10^{-12}$ is suggested by Nobile e Cocchini (2008) for polystyrene.

5 EXAMPLE: USE CASE

With the installation complete and the conda environment activated, run the software in the terminal with the command

```
python PolyWeight.py
```

EXPERIMENTAL DATA WITH GAR MODEL

1. In the GAR model tab, the relaxation spectrum must be used as an input file. Click on the **Open RTS** button in the top button menu and navigate to the appropriate directory to select the file:

```
data → experimental → H_experimental.dat
```

2. If you want to visualize the relaxation spectrum, right-click inside the plot area (around the white area) and select the **Plot relaxation time spectrum** option from the popup menu;
3. Select the set of values titled **Experimental** from the **Reptation model parameters** field using the dropdown menu;
4. Keep the **Subtract M_e** option selected. Also select the option **Subtract Rouse modes**. When the Rouse model settings window appears, keep the default values and click **OK**;
5. Click the **RUN** button. All program commands will be blocked until the end of execution, when the resulting MWD will be automatically displayed on the screen;
6. To graphically compare the resulting model distribution with the initially generated MWD, click on the **Open MWD** button and navigate to the appropriate directory to select the file:

```
data → experimental → MWD_experimental.txt
```

You can choose to view just this distribution (**Plot MWD data only**) or both MWD's (**Plot MWD + estimated distribution**) via the popup menu in the graph area;

7. To copy the resulting values from the **Average MW's [g/mol] and ratio** field, right-click inside this area (close to the edges) and select the Copy to clipboard function in the popup menu that will open.

EXPERIMENTAL DATA WITH GEX MODEL

1. In the GEX model tab, the dynamic moduli must be used as an input file. Click on the **Open $G^*(\omega)$** button in the top button menu and navigate to the appropriate directory to select the file:

data → experimental → G12_experimental.dat

2. If you want to visualize the dynamic moduli, right-click inside the plot area (around the white area) and select the **Plot dynamic moduli** option from the popup menu;
3. Select the set of values titled **Experimental** from the **Reptation model parameters** field using the dropdown menu;
4. Click the **Open settings menu** button. In the settings window, do the following:

- To test the frequency windowing option, in the lower limit field type the value “1e-3”. In the upper limit field, type “1e2”;
- Activate the BSW option for the kernel function and type “0.25” for the “n” parameter value;
- Change the relative weight to 0.75;
- Change the initial guesses to $a = 7$, $b = 3$, and $m_0 = 2$;
- Check the option for considering Rouse processes and keep the default “2e-12” value;
- Click **OK** to save these settings and close the window;

5. Click the **RUN** button. All program commands will be blocked until the end of execution, when the resulting MWD will be automatically displayed on the screen. As the optimization process is done iteratively, this may take a while, so go drink a coffee and relax a little bit;
6. To graphically compare the resulting model distribution with the initially generated MWD, click on the **Open MWD** button and navigate to the appropriate directory to select the file:

data → experimental → MWD_experimental.txt

You can choose to view just this distribution (**Plot MWD data only**) or both MWD's (**Plot MWD + estimated distribution**) via the popup menu in the graph area;

7. You can see the fitted moduli, plotted with the GEX parameters resulting from the multiobjective optimization, by clicking the option **Plot dynamic moduli + fitted moduli** via the popup menu in the graph area;

8. To copy the resulting values from the Average MW's [g/mol] and ratio field, right-click inside this area (close to the edges) and select the Copy to clipboard function in the popup menu that will open.

RESULTS

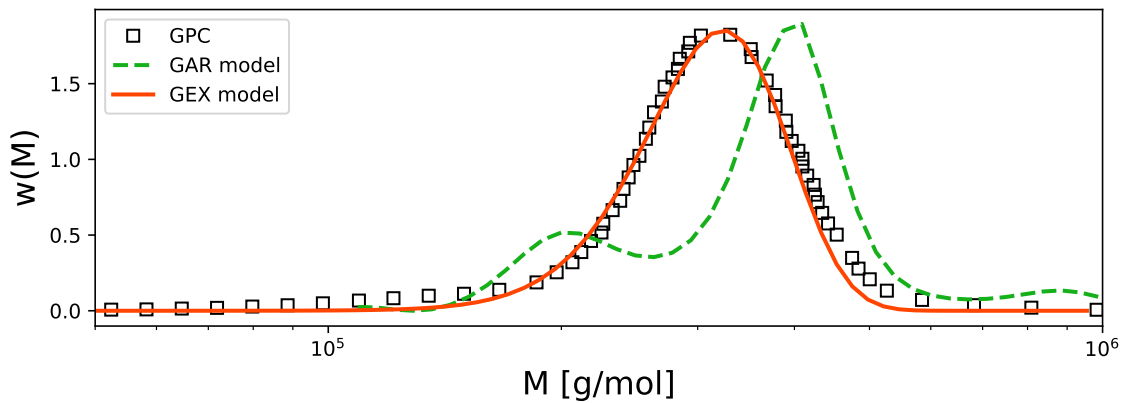


Figure 6 – MWDs according to PolyWeight

Table 1 – Molecular weight averages

Method	M_n [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w [10^5 g mol $^{-1}$]	M_z [10^5 g mol $^{-1}$]	M_w/M_n
GPC	2.65	3.13	3.51	1.18
GAR model	3.80	4.45	5.35	1.17
GEX model	2.96 ± 0.02	3.12 ± 0.02	3.26 ± 0.02	1.05 ± 0.01

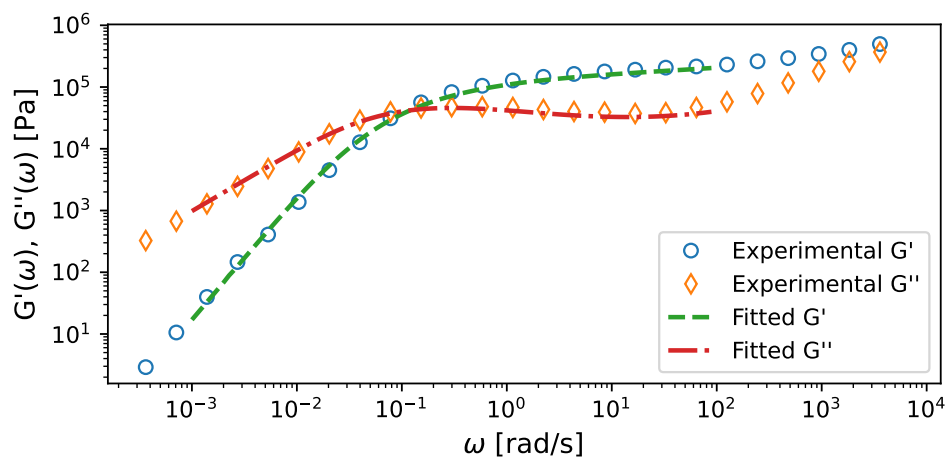


Figure 7 – Dynamic moduli from GEX model

REFERENCES

- ANDERSSSEN, RS; MEAD, DW; IV, JJ Driscoll. On the recovery of molecular weight functionals from the double reptation model. **Journal of non-newtonian fluid mechanics**, Elsevier, v. 68, n. 2-3, p. 291–301, 1997.
- ANKIEWICZ, Scott et al. On the use of continuous relaxation spectra to characterize model polymers. **Journal of Rheology**, Society of Rheology, v. 60, n. 6, p. 1115–1120, 2016.
- ASTER, Richard C; BORCHERS, Brian; THURBER, Clifford H. **Parameter estimation and inverse problems**. [S.l.]: Elsevier, 2018.
- AUGUSTO, Oscar Brito; BENNIS, Fouad; CARO, Stephane. A new method for decision making in multi-objective optimization problems. **Pesquisa Operacional**, SciELO Brasil, v. 32, p. 331–369, 2012.
- BAUMGAERTEL, M; SCHAUSBERGER, A; WINTER, HH. The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length. **Rheologica Acta**, Springer, v. 29, p. 400–408, 1990.
- BRANDRUP, Johannes et al. **Polymer handbook**. [S.l.]: Wiley New York, 1999. v. 89.
- BRETAS, Rosário ES. **Reologia de polímeros fundidos**. [S.l.]: Editora da UFSCar, 2005.
- CANEVAROLO, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, v. 24, 2002.
- CARROT, Christian; GUILLET, Jacques. From dynamic moduli to molecular weight distribution: A study of various polydisperse linear polymers. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 41, n. 5, p. 1203–1220, 1997.
- CLOIZEAUX, J Des. Double reptation vs. simple reptation in polymer melts. **Europhysics Letters**, IOP Publishing, v. 5, n. 5, p. 437, 1988.
- COCCHINI, Franco; NOBILE, Maria. Constrained inversion of rheological data to molecular weight distribution for polymer melts. **Rheologica acta**, Springer, v. 42, p. 232–242, 2003.
- COLLETTE, Yann; SIARRY, Patrick. **Multiobjective optimization: principles and case studies**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- DE GENNES, Pierre-Giles. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. **The journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 55, n. 2, p. 572–579, 1971.
- DE GENNES, Pierre-Gilles. **Scaling concepts in polymer physics**. [S.l.]: Cornell university press, 1979.
- DEALY, John M; READ, Daniel J; LARSON, Ronald G. **Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again**. [S.l.]: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2018.
- DOI, Masao; EDWARDS, Samuel Frederick. **The theory of polymer dynamics**. [S.l.]: oxford university press, 1986. v. 73.

- ELSTER, C; HONERKAMP, J; WEESE, J. Using regularization methods for the determination of relaxation and retardation spectra of polymeric liquids. **Rheologica acta**, Springer, v. 31, p. 161–174, 1992.
- FERRY, John D. **Viscoelastic properties of polymers**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1980.
- GLOOR, Walter E. The numerical evaluation of parameters in distribution functions of polymers from their molecular weight distributions. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 22, n. 5, p. 1177–1182, 1978.
- GLOOR, Walter E. Extending the continuum of molecular weight distributions based on the generalized exponential (gex) distributions. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 28, n. 2, p. 795–805, 1983.
- HONERKAMP, J; WEESE, Jürgen. Determination of the relaxation spectrum by a regularization method. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 22, n. 11, p. 4372–4377, 1989.
- HONERKAMP, Josef; WEESE, Jürgen. Tikhonovs regularization method for ill-posed problems: A comparison of different methods for the determination of the regularization parameter. **Continuum Mechanics and Thermodynamics**, Springer, v. 2, p. 17–30, 1990.
- HONERKAMP, Josef; WEESE, Jürgen. A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra. **Rheologica acta**, Springer, v. 32, p. 65–73, 1993.
- IANNIELLO, Vincenzo et al. Evaluating the molecular weight distribution of ultrahigh molecular weight polypropylene through rheology. **Physics of Fluids**, AIP Publishing, v. 35, n. 6, 2023.
- JR, Sebastião V Canevarolo. **Polymer science: a textbook for engineers and technologists**. [S.l.]: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2019.
- LÉONARDI, Frédéric; ALLAL, Ahmed; MARIN, Gérard. Molecular weight distribution from viscoelastic data: The importance of tube renewal and rouse modes. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 46, n. 1, p. 209–224, 2002.
- LIU, Chenyang et al. Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. **Polymer**, Elsevier, v. 47, n. 13, p. 4461–4479, 2006.
- LUNDH, Fredrik. An introduction to tkinter. **URL: [www. pythonware. com/library/tkinter/introduction/index. htm](http://www.pythonware.com/library/tkinter/introduction/index.htm)**, 1999.
- MAIER, D et al. Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 42, n. 5, p. 1153–1173, 1998.
- MEAD, DW. Determination of molecular weight distributions of linear flexible polymers from linear viscoelastic material functions. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 38, n. 6, p. 1797–1827, 1994.
- MIETTINEN, Kaisa. **Nonlinear multiobjective optimization**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1999. v. 12.
- MORRISON, Faith A. Understanding rheology. **(No Title)**, 2001.
- NEVVILLE, Matthew et al. Lmfit: Non-linear least-square minimization and curve-fitting for python. **Astrophysics Source Code Library**, p. ascl–1606, 2016.

NOBILE, MR; COCCHINI, F; LAWLER, JV. On the stability of molecular weight distributions as computed from the flow curves of polymer melts. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 40, n. 3, p. 363–382, 1996.

NOBILE, Maria Rosella; COCCHINI, Franco. Predictions of linear viscoelastic properties for polydisperse entangled polymers. **Rheologica acta**, Springer, v. 39, p. 152–162, 2000.

NOBILE, Maria Rosella; COCCHINI, Franco. Evaluation of molecular weight distribution from dynamic moduli. **Rheologica acta**, Springer, v. 40, p. 111–119, 2001.

NOBILE, Maria Rosella; COCCHINI, Franco. A generalized relation between mwd and relaxation time spectrum. **Rheologica acta**, Springer, v. 47, n. 5, p. 509–519, 2008.

ROUSE JR, Prince E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 21, n. 7, p. 1272–1280, 1953.

RUYMBEKE, Evelyne Van; KEUNINGS, Roland; BAILLY, Christian. Determination of the molecular weight distribution of entangled linear polymers from linear viscoelasticity data. **Journal of non-newtonian fluid mechanics**, Elsevier, v. 105, n. 2-3, p. 153–175, 2002.

RUYMBEKE, Evelyne Van et al. Evaluation of reptation models for predicting the linear viscoelastic properties of entangled linear polymers. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 35, n. 7, p. 2689–2699, 2002.

RUYMBEKE, Evelyne Van; LIU, Chen-Yang; BAILLY, Christian. Quantitative tube model predictions for the linear viscoelasticity of linear polymers. **Rheol. Rev**, Citeseer, v. 39, p. 53–134, 2007.

SAWARAGI, Yoshikazu; NAKAYAMA, Hirotaka; TANINO, Tetsuzo. **Theory of multiobjective optimization**. [S.I.]: Elsevier, 1985.

SHANBHAG, Sachin. Analytical rheology of polymer melts: State of the art. **International Scholarly Research Notices**, Hindawi, v. 2012, 2012.

SHANBHAG, Sachin. pyrespect: A computer program to extract discrete and continuous spectra from stress relaxation experiments. **Macromolecular Theory and Simulations**, Wiley Online Library, v. 28, n. 3, p. 1900005, 2019.

SHANBHAG, Sachin. Relaxation spectra using nonlinear tikhonov regularization with a bayesian criterion. **Rheologica Acta**, Springer, v. 59, p. 509–520, 2020.

SPERLING, Leslie H. **Introduction to physical polymer science**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2005.

TAKEH, Arsia; SHANBHAG, Sachin. A computer program to extract the continuous and discrete relaxation spectra from dynamic viscoelastic measurements. **Applied Rheology**, De Gruyter Open Access, v. 23, n. 2, 2013.

TARANTOLA, Albert. **Inverse problem theory and methods for model parameter estimation**. [S.I.]: SIAM, 2005.

THIMM, Wolfgang; FRIEDRICH, Christian; HONERKAMP, Josef. Determination of molecular weight distributions from rheological data: an application to polystyrene, polymethylmethacrylate and isotactic polypropylene. **Applied Rheology**, Scienco, v. 9, n. 4, p. 150–157, 1999.

THIMM, Wolfgang et al. An analytical relation between relaxation time spectrum and molecular weight distribution. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 43, n. 6, p. 1663–1672, 1999.

THIMM, Wolfgang et al. On the rouse spectrum and the determination of the molecular weight distribution from rheological data. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 44, n. 2, p. 429–438, 2000.

TSENOGLOU, C. **Viscoelasticity of binary polymer blends**, **ACS Polym.** [S.l.]: Preprints, 1987.

TUMINELLO, William H. Molecular weight and molecular weight distribution from dynamic measurements of polymer melts. **Polymer Engineering & Science**, Wiley Online Library, v. 26, n. 19, p. 1339–1347, 1986.

VIRTANEN, Pauli et al. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. **Nature Methods**, v. 17, p. 261–272, 2020.

WASSERMAN, SH; GRAESSLEY, WW. Effects of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 36, n. 4, p. 543–572, 1992.

WASSERMAN, Scott H. Calculating the molecular weight distribution from linear viscoelastic response of polymer melts. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 39, n. 3, p. 601–625, 1995.

WEESE, Jürgen. A regularization method for nonlinear ill-posed problems. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 77, n. 3, p. 429–440, 1993.

WOOD-ADAMS, Paula M; DEALY, John M. Use of rheological measurements to estimate the molecular weight distribution of linear polyethylene. **Journal of Rheology**, The Society of Rheology, v. 40, n. 5, p. 761–778, 1996.

WU, Souhenc. Polymer molecular-weight distribution from dynamic melt viscoelasticity. **Polymer Engineering & Science**, Wiley Online Library, v. 25, n. 2, p. 122–128, 1985.

WU, Souheng. Characterization of polymer molecular weight distribution by transient viscoelasticity: polytetrafluoroethylenes. **Polymer Engineering & Science**, Wiley Online Library, v. 28, n. 8, p. 538–543, 1988.