

FUNDAMENTOS EM ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

MASSA MOLAR DE POLÍMEROS

Profª Drª Wang Shu Hui

MASSA MOLAR DE POLÍMEROS

- A MASSA MOLAR É ELEVADA (10^3 A 10^7 g.mol⁻¹)
- INTENSIFICAÇÃO DAS INTERAÇÕES SECUNDÁRIAS INTERMOLECULARES E INTRAMOLECULARES
- RETARDAMENTO NA RESPOSTA ÀS SOLICITAÇÕES MECÂNICAS
- LIGAÇÕES FÍSICAS ENTRE CADEIAS POR EMBARAÇAMENTO DOS SEGMENTOS
- ELEVADA COESÃO INTERMOLECULAR APESAR DA BAIXA DENSIDADE RELATIVA
- DIFICULDADES PARA FORMAÇÃO DE ESTRUTURA CRISTALINA
- DIFICULDADES NA PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS COM UNIFORMIDADE DE VALORES DE MASSA MOLAR

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

CONSEQUÊNCIAS DA MASSA MOLAR ELEVADA NAS PROPRIEDADES

- FLEXIBILIDADE
- ELEVADAS DEFORMAÇÕES
- MÓDULOS ELEVADOS APESAR DA BAIXA DENSIDADE

PARA UM MESMO POLÍMERO AS PROPRIEDADES DEPENDEM:

- DA MASSA MOLAR,
- DA ORIENTAÇÃO DAS CADEIAS E
- DA MORFOLOGIA DA FASE CRISTALINA

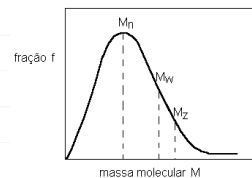
PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

MASSA MOLAR E POLIDISPERSÃO

OS POLÍMEROS SE DISTINGUEM DE OUTRAS MOLÉCULAS SIMPLES POR NÃO APRESENTAR UMA MASSA MOLECULAR EXATA.

A MISTURA DE DIVERSAS CADEIAS COM DIFERENTES COMPRIMENTOS, RESULTANTE DA POLIMERIZAÇÃO, É UMA CONSEQUÊNCIA DOS DIVERSOS FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE CRESCIMENTO (TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE CADEIA)



M_n massa molecular média numérica
 M_w massa molecular média ponderal
 M_z massa molecular média ponderal quadrado

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

DEFINIÇÃO DAS MÉDIAS USADAS PARA REPRESENTAR A MASSA MOLAR DE UM POLÍMERO

MASSA MOLAR MÉDIA NUMÉRICA $\langle M \rangle_n$

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)}$$

onde: N_i é o número de moléculas da espécie i com massa molar M_i
 $\langle M \rangle$ é o valor médio de M
 $w_i = N_i M_i$ é a massa total das moléculas da espécie i

MASSA MOLAR MÉDIA PONDERADA $\langle M \rangle_w$

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

MASSA MOLAR MÉDIA - Z $\langle M \rangle_z$

$$\langle M \rangle_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

POLIDISPERSÃO (DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLECULARES): PD (ou MWD) = $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

CÁLCULO DAS MÉDIAS DOS VALORES DAS MM

Exemplo: uma amostra hipotética de polímero é composta de massas moleculares de 100.000; 200.000; 500.000; e 1.000.000, na proporção relativa de 1:5:3:1

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{[(1 \times 10^5) + (5 \times 2 \times 10^5) + (3 \times 5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)]}{(1 + 5 + 3 + 1)}$$

$$M_n = 3,6 \times 10^5$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{[(1 \times 10^5)^2 + 5 \times (2 \times 10^5)^2 + 3 \times (5 \times 10^5)^2 + (1 \times 10^6)^2]}{[(1 \times 10^5) + 5 \times (2 \times 10^5) + 3 \times (5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)]}$$

$$M_w = 5,45 \times 10^5$$

$$M_z = 7,22 \times 10^5 \text{ e } PD = M_w/M_n = 1,51$$

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MM

Muitas das propriedades distintivas dos polímeros são uma consequência das longas cadeias poliméricas que se refletem nos altos valores de massa molecular destas substâncias.

Os métodos para determinação da massa molecular dos polímeros não são tão precisos como no caso dos compostos de baixa massa molecular. Especialmente porque as amostras apresentam uma polidispersão e a massa molar é sempre um valor médio e dependente do tipo de método empregado.

O comprimento da cadeia influi em diversas propriedades dos polímeros: determina a solubilidade, a elasticidade, a capacidade de formar fibras, a resistência a rasgamento, a resistência ao impacto, a estabilidade dimensional, temperatura e pressão de processamento, etc.

Os métodos podem ser relativos ou absolutos.

- (1) Os relativos requerem calibração com amostras de M conhecida e incluem viscosidade, osmometria de pressão de vapor, cromatografia de permeação em gel.
- (2) Os absolutos são classificados pelo tipo de média obtido: as técnicas coligativas fornecem médias numéricas; o espalhamento de luz fornece média ponderada e a ultracentrifugação a média-z.

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Determinação dos grupos funcionais terminais

A técnica é de valor limitado e pode apenas ser empregada quando o polímero apresenta **ao menos um grupo terminal** possível de ser analisado. Pode ser empregado para acompanhar o progresso das reações de policondensação (**cadeias lineares**) quando esta presente um grupo terminal **carboxila** (ácido), **hidroxila** ou **amino** (básicos). Nas reações por adição via radical livre algumas vezes é possível determinar a massa molecular quando o iniciar contém um **halogênio**. A sensibilidade da técnica decresce rapidamente com o aumento do comprimento da cadeia. Um limite prático observado está ao redor de 15.000 g/mol.

Podem ser utilizadas técnicas de:

- ♦ Titulação e gravimetria
- ♦ Espectrometria

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Determinação das propriedades coligativas

A propriedade coligativa é definida como uma propriedade que é uma função do número de moléculas de soluto por unidade de volume e não sofre influência da natureza química do soluto.

Devido a limitações nos métodos químicos as técnicas mais difundidas para medida da massa molar dos polímeros são métodos físicos. Entre eles destacam-se os métodos que dependem das **propriedades coligativas das soluções diluídas**, são eles:

- ♦ abaixamento da pressão de vapor
- ♦ elevação do ponto de ebulição
- ♦ abaixamento do ponto de fusão
- ♦ pressão osmótica

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Ebulioscopia e crioscopia

A seguinte expressão é derivada da equação de Clausius-Clapeyron e descreve a dependência da temperatura na concentração c_2 de solutos ideais de massa molar M_2 , no volume V_1 de solvente (T e ΔH_1 são a temperatura e a entalpia de transição do solvente):

$$\Delta T = \frac{RT^2 V_1 c_2}{\Delta H_1 M_2}$$

As soluções poliméricas não apresentam esse comportamento mesmo em concentrações diluídas, e o desvio da idealidade pode ser determinado pela aplicação da equação:

$$\Delta T = \frac{RT^2 V_1}{c_2 \Delta H_1} + \frac{RT^2 V_1}{M_2 \Delta H_1} (0,5 - \chi) c_2$$

Os valores experimentais de $\Delta T/c_2$ são plotados em função de c_2 , e para $c_2 \rightarrow 0$, a equação se reduz a equação para solutos ideais e $M_2 = M_n$

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Ebulioscopia e crioscopia

$$\frac{\Delta T}{c_2} = \frac{RT^2 V_1}{\Delta H_1} + \frac{RT^2 V_1}{M_2 \Delta H_1} (0,5 - \chi) c_2$$

- ♦ Para ebuliometria T, ΔH_1 e ΔT são temperatura de ebulição do solvente, entalpia de vaporização do solvente e elevação da temperatura de ebulição, respectivamente.
- ♦ Para crioscopia T, ΔH_1 e ΔT são temperatura de congelamento do solvente, entalpia de fusão do solvente e abaixamento da temperatura de congelamento, respectivamente.

As medidas estão limitadas pela sensibilidade do termômetro usado para determinar ΔT .

Atualmente é possível medir valores $\geq 0,001$ °C, o que permite medir valores de M_n na região de 25.000 a 30.000 g/mol.

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Pressão osmótica

A pressão osmótica π de uma solução é a pressão que precisa ser exercido sobre a solução para elevar o potencial químico do solvente na solução (μ_1) para que atinja o valor do solvente puro (μ_1^0), numa pressão padrão P.

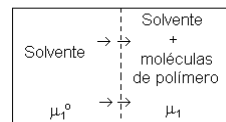
Dado que: $(\mu_1 - \mu_1^0) = -V_1 \pi$

E a expressão em termos de pressão osmótica reduzida (π/c_2) é obtida :

$$\pi = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT V_1}{M_2^2} (0,5 - \chi) c_2 + RT V_1^2 c_2^2 \dots$$

Na diluição infinita tem-se a equação:

$$(\pi/c_2)_{c \rightarrow 0} = RT/M_n$$



PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Pressão osmótica

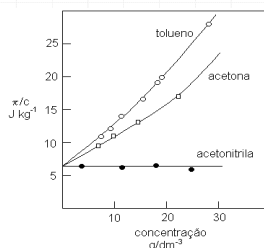
Para a determinação da MM é estudada uma série de soluções com diversas concentrações e os resultados são tratados de acordo com as seguintes expansões viriais (McMilla e Meyers):

$$\pi/c = RT/M_n + Bc + B_2c^2 + \dots \text{ ou}$$

$$\pi/c = RT(1/M_n + A_2c + A_3c^2 + \dots)$$

sendo que $B = RTA_2$

Os coeficientes B e A_2 , B_2 e A_3 , são segundo e terceiro coeficiente virial. Quando a solução é suficientemente diluída o gráfico de (π/c) em função de c é linear e o terceiro coeficiente pode ser desprezado.



Poli(metacrilato de metila) em três diferentes solventes

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

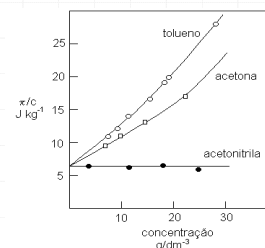
Pressão osmótica

A interseção $(\pi/c_2)_{c \rightarrow 0}$ é $6,4 \text{ J kg}^{-1}$.

$$E M_n = RT/(\pi/c_2)_{c \rightarrow 0} = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 303 \text{ K}/6,4 \text{ J kg}^{-1} = 393,62 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M_n = 393.000$$

Os coeficientes reduzem-se a zero para solventes piores.



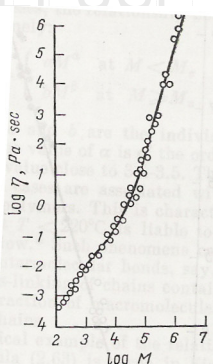
Poli(metacrilato de metila) em três diferentes solventes

	$B (\text{J m}^3 \text{kg}^{-2})$	$A_2 (\text{m}^3 \text{mol kg}^{-2})$
tolueno	0,525	$2,08 \times 10^{-4}$
acetona	0,410	$1,63 \times 10^{-4}$
acetoneitrila	0	0

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Viscosidade



Viscosidade de polímero fundido em função da MM

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Medidas precisas da MM podem ser feitas em soluções diluídas do polímero.

Quando o polímero está dissolvido em um líquido, a interação dos dois componentes aumenta as dimensões do polímero quando comparado a um estado não solvatado.

Este fenômeno leva a variações nas propriedades de fluxo do solvente e um aumento na sua viscosidade reflete o tamanho e o formato do soluto dissolvido, mesmo em soluções diluídas.

A viscosimetria capilar é o método mais simples para verificar este efeito. É o tempo de escoamento de uma solução de polímero (t) dividido pelo tempo do solvente puro (t_0) é efetivamente igual a razão entre as viscosidades (η/η_0), se a densidade permanece a mesma (solução diluída), que é **viscosidade relativa**:

$$\eta_r = (t/t_0) = (\eta/\eta_0)$$

Sendo a **viscosidade específica**: $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0$

Viscosidade e Eq. de Mark-Houwink

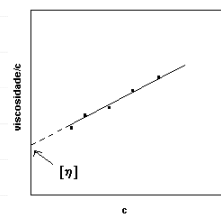
Também neste caso, a interferência molecular deve ser eliminada extrapolando a concentração para determinação do valor de η_{sp} ou de η , a zero, e são utilizadas as seguintes expressões:

$$(\eta_{sp}/c) = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

$$\text{ou } [\ln \eta]/c = [\eta] + k''[\eta]^2 c$$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é determinada experimentalmente. Utilizando-se uma série de soluções diluídas do polímero e plotando-se o gráfico (η_{sp}/c) vs c e/ou $[\ln \eta]/c$ vs c , faz-se a extrapolação para concentração $C \rightarrow 0$, que fornece a viscosidade intrínseca $[\eta]$, que está relacionada a massa molecular através da equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K_v M^a$$



PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Viscosidade e Eq. de Mark-Houwink

Para um dado sistema polímero e solvente, a uma temperatura específica, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ pode ser relacionada a massa molecular através da equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K_v M^a$$

As constantes " K_v " e " a " podem ser encontradas através de calibração do método utilizando polímeros com massas molares conhecidas. Valores referentes a diversos polímeros encontram-se tabelados em Handbook.

A Tabela mostra as constantes de Mark-Houwink para poliestireno.

O valor de " a " reflete qualidade do solvente; 0,5 limite de solubilidade, 0,8 bom solvente.

Solvente	T (K)	$10^4 K_v (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	a
ciclohexeno	298	1,63	0,68
clorofórmio	298	0,716	0,76
ciclohexano	308	8,6	0,50

PMT 5862

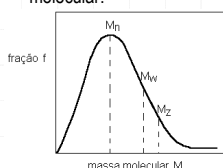
Profª Drª Wang Shu Hui

Cromatografia de permeação em gel - GPC (Gel permeation chromatography)

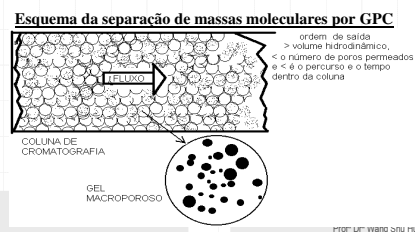
A polidispersão da massa molar (molecular mass distribution - MMD) de uma amostra de polímero tem uma significativa influência sobre as suas propriedades, o conhecimento do formato desta distribuição é fundamental para a caracterização de um polímero.

O método tradicional utiliza-se do fracionamento seguido de medida da massa molar de cada fração. Esta técnica é muito demorada.

A cromatografia de permeação em gel, também conhecida como cromatografia de exclusão por tamanho depende do uso de géis altamente reticulados, mecanicamente estáveis que possuem uma distribuição de poros de tamanhos diversos e que por meio de ação de peneira efetua a separação de uma amostra de polímero em frações, segundo o volume molecular.



M_n massa molecular média numérica
 M_w massa molecular média ponderal
 M_z massa molecular média ponderal quadrado



Profª Drª Wang Shu Hui

GPC

Fase estacionária – gel macroporoso estável a base de poliestireno ou sílica, cuja faixa de tamanhos de poros determina a capacidade de fracionamento das cadeias de diferentes tamanhos. As moléculas com volume efetivo maior são excluídas dos poros menores, e teriam conseqüentemente um tempo menor de permanência dentro da coluna, e são eluídas primeiro.

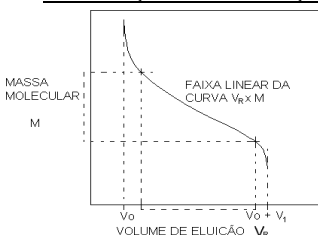
O volume de retenção (ou eluição) V_R para determinada massa molar M depende do volume livre intersticial V_0 e na fração de poros acessíveis no gel:

$$V_R = V_0 + K_D V_1$$

onde V_1 é o volume total de poros e K_D é o coeficiente de partição entre V_1 e a porção acessível a um dado tamanho molecular.

K_D é igual a zero para moléculas muito grandes e é igual a 1 para moléculas muito pequenas, quem devem entrar em todos os poros existentes na coluna.

Curva de resposta da coluna: Massa molar em função do Volume de retenção

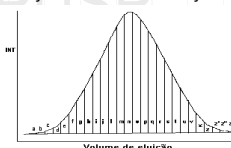


PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

A detecção das frações de polímeros é obtida pelo uso de um **detector de índice de refração**, **detector de luz ultravioleta/visível**, **detector de espalhamento de luz** ou **ainda detector de infravermelho**, entre outros.

A intensidade do sinal de detecção é proporcional a concentração do grupamento químico responsável pela sinal, no caso de detectores de IV, UV/VIS; o espalhamento de luz já é uma função do tamanho e concentração das moléculas e o índice de refração da concentração de material presente. Desta forma uma **curva do tipo gaussiana** é normalmente obtida, onde a concentração é uma função do volume de eluição.



PMT 5862

A partir de padrões **monodispersos** ($M_w/M_n \sim 1$), é levantada uma curva de calibração de $\log M_w \times V_R$, de forma que seja obtido um gráfico linear. As massas molares médias e a polidispersão de amostras desconhecidas são então obtidas a partir dessa curva de calibração.

Curva de calibração: log MM em função do volume de eluição

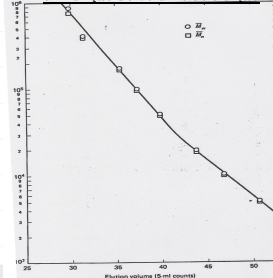


Figure 15-9 Molecular weight of monodisperse polystyrene standards as a function of elution volume in size exclusion. [From M. Kolinsky and J. Smid, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.*, 15, 1181 (1977).]

53

CALIBRAÇÃO UNIVERSAL EM GPC

Principais limitações em GPC: Padrões monodispersos e V_R dependente da natureza química do polímero

Calibração universal – correlação entre volume de eluição e parâmetro independente de natureza química – $[\eta]M$ (Grubisic e colaboradores – *Polymer Lett.*, 5, 753, 1967)

O valor de $\log [\eta]M$ é uma constante para todos os polímeros em um dado solvente, numa dada temperatura e num mesmo volume de eluição. Portanto,

$$\log [\eta]_x M_x = \log [\eta]_s M_s$$

onde x denota polímero desconhecido e s é o polímero padrão.

Se cada viscosidade intrínseca é substituída pelas expressão de Mark-Houwink correspondente:

$$[\eta]_i = K_i M_i^{a_i}$$

Resolvendo a expressão para $\log M_x$, tem-se a equação que descreve a curva de calibração em função de M_x .

$$\log M_x = [1/(1+a_x)] \log (K_s/K_x) + [(1+a_s)/(1+a_x)] \log M_s$$

Curva de calibração universal: log $[\eta]M$ em função do volume de eluição

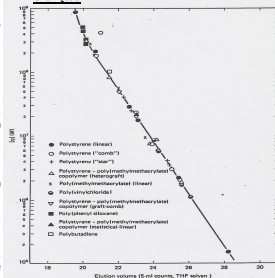
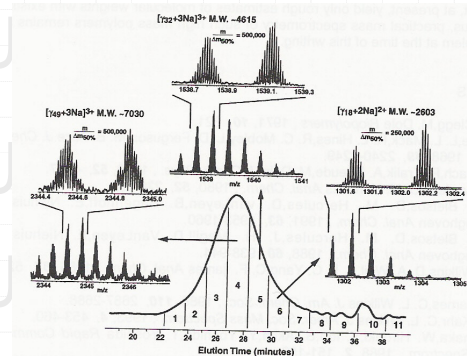


Figure 15-10 Universal calibration in gel permeation chromatography for a variety of polymers in tetrahydrofuran. [Reprinted from G. Grubisic, D. Desbrières, and J. Smid, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.*, 5, 753 (1967), with permission of John Wiley & Sons, Inc., New York.]

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

ESPECTROMETRIA DE MASSA



PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Métodos para a determinação de massas molares

- ◆ Informações completas sobre a distribuição de massas molares:

Cromatografia de permeação em gel (Gel Permeation Chromatography - GPC/SEC) (requer calibração com padrões)

Espectrometria de massa de íon secundário (secondary ion mass spectrometry/Matrix-assisted laser desorption/ionization – Time-of-flight - SIMS/MALDI-TOF)

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui

Métodos para determinação de massas molares

Métodos relativos que requer calibração com padrões

- Viscosimetria de soluções diluídas (M_v)
- Índice de fluidez (MFI) (Melt Flow Index)

Análise de grupos terminais da cadeia polimérica (M_n)

Métodos absolutos baseados em propriedades coligativas

- Abaixamento da pressão de vapor (M_v)
- Ebulioscopia (M_v)
- Abaixamento da temperatura de fusão (M_v)
- Osmometria (M_v)
- Espalhamento de luz (Light scattering) (M_w)
- Neutron scattering (M_w)
- Ultracentrifugação (M_z ; M_w)

PMT 5862

Profª Drª Wang Shu Hui