

Capítulo 09

Caracterização de Polímeros: Massa
molar

AJF Carvalho

- ✓ **Massa molar define as propriedades dos polímeros.**
- ✓ **A massa molar pode ser determinada por métodos absolutos ou relativos.**

Unidades:

A massa molecular: massa de uma molécula: unidade de massa atômica (u.m.a.) $u = 1/12$ da massa do isótopo carbono-12.

O termo peso molecular, do inglês *Molecular weight* (MW) pode ser usado no lugar

A massa molar corresponde à massa de um mol: g/mol

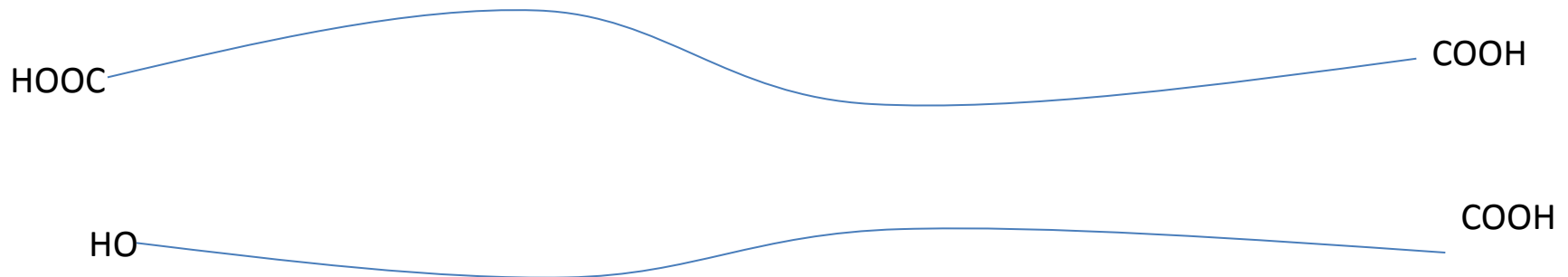
Métodos Absolutos

Análise de Grupo Funcional

Podem ser aplicada em polímeros cujos grupos terminais podem ser determinados por alguma técnica:

- Espectroscopia
- Titulação

-Aplicável de forma geral até $M_n \sim 15.000$ g/mol.



Propriedades Coligativas

As propriedades coligativas de soluções diluídas, tais como:

- Abaixamento da pressão de vapor
- Elevação do ponto de ebulição
- Depressão do ponto de congelamento
- Pressão osmótica

As propriedades coligativas são dependentes do número de moléculas em no soluto, por unidade de volume.

Considerando Y uma dada propriedade coligativa:

$$Y = K \frac{\sum N_i}{V}$$

K = cte proporcionalidade
 N_i = número de partículas
do soluto

Sendo a concentração, $c = \sum w_i/V$

$$c = \sum w_i/V = \sum N_i M_i / N_A V$$

N_A = Número de Avogadro

N_i = número de partículas do soluto

Forma reduzida da equação:

$$\frac{Y}{c} = K \frac{\sum N_i}{V} \cdot \frac{N_A V}{\sum N_i M_i} = \frac{K N_A}{M_n}$$

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

Sendo assim, no caso da elevação do ponto de ebulição, teremos:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \left(\frac{1}{M_n} \right)$$

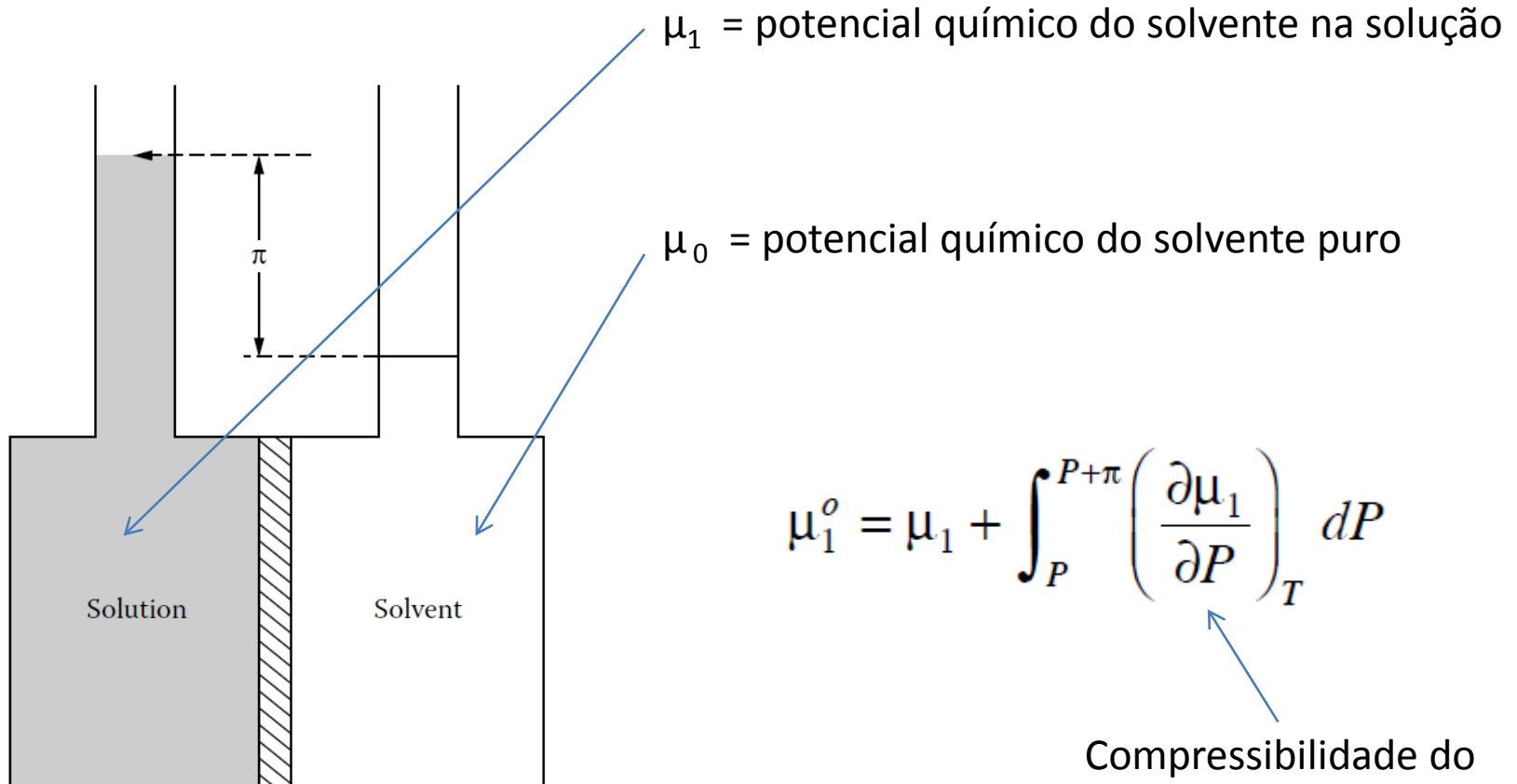
Onde, ΔT_b é a elevação da temperatura de ebulição,
 ρ é a densidade,
 ΔH_v é a entalpia de vaporização.

Limite da técnica: 25.000 – 30.000 g/mol

Table 3.5 Comparison of the colligative solution properties of a 1% polymer solution with $M = 20,000$ g/mol (23)

Property	Value
Vapor pressure lowering	4×10^{-3} mm Hg
Boiling point elevation	$1.3 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$
Freezing point depression	$2.5 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$
Osmotic pressure	15 cm solvent

Pressão Osmótica



$$\mu_1^o = \mu_1 + \int_P^{P+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP$$

Compressibilidade do
solvente = volume
molar do solvente na
solução

Para um sistema onde o volume do solvente não varia:

$$\mu_1^o = \mu_1 + V_1 \int_P^{P+\pi} dP = \mu_1 + V_1 [(P + \pi) - P]$$

$$\mu_1 - \mu_1^o = -V_1 \pi$$

$$\pi V_1 = RT \left[\frac{c_2 V_1}{M_2} + \bar{v}_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c_2^2 \right]$$

Variação da Energia de mistura: (Equação 8.33 pg. 205)

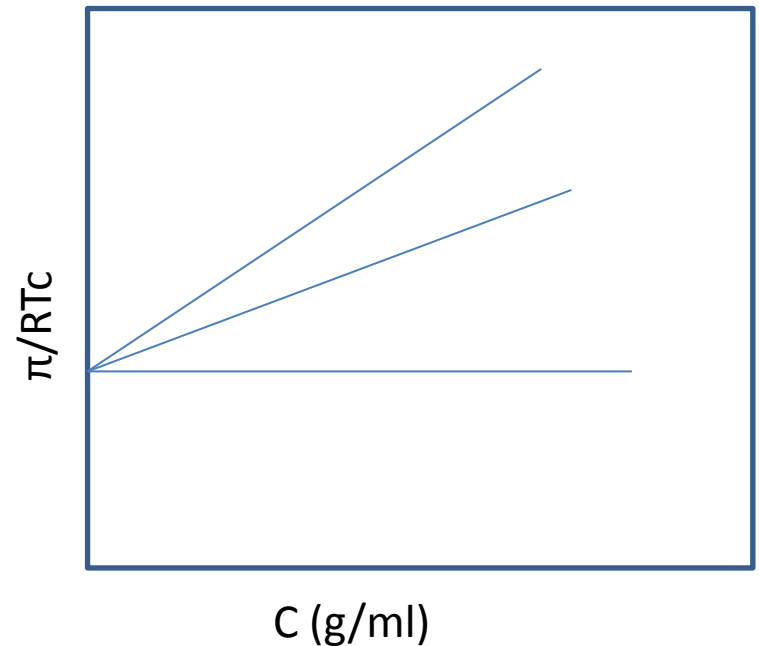
$$(\mu_1 - \mu_1^o) = -RT \left[\frac{c_2 V_1}{M_2} + \bar{v}_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c_2^2 \right]$$

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\bar{v}_2^2}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c + RT\bar{v}_2^3 c^2 \dots$$

Para diluição
infinita:

$$\longrightarrow \left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n}$$

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right)$$



$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M_n} + A_2 + A_3 c^2$$

PMMA a 30 °C em:

● Tolueno (solvente bom)

($A_2 = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-2}$)

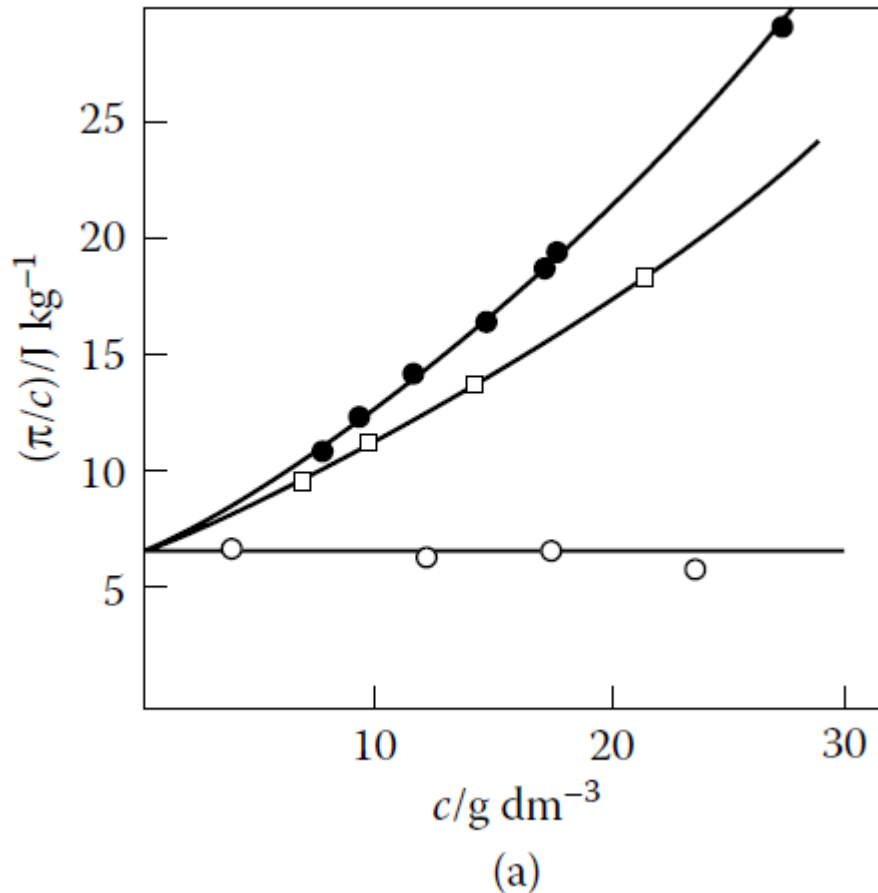
□ Acetona (solvente regular)

($A_2 = 1,63 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-2}$)

○ Acetonitrila (solvente theta)

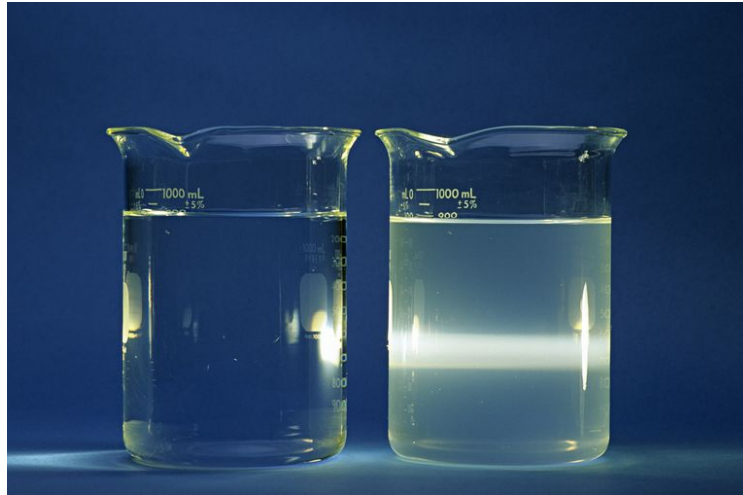
O coeficiente de virial A_2 dá uma indicação da qualidade do solvente e do desvio da idealidade do sistema.

M_n é calculado a partir do intercepto $(\pi/c)_0$



Espalhamento de Luz – Determinação do Mw

Efeito Tyndall



Vidro apalescente



A radiação ao atingir um objeto sofre desvio se esse objeto for muito maior que o comprimento de onda da radiação. Quando as dimensões do polímero é maior do que $\lambda/20$ as interfaces entre a partícula e o solvente irão provocar o desvio da luz.

Em uma solução, o espalhamento da luz ocorre devido a não homogeneidades da solução.

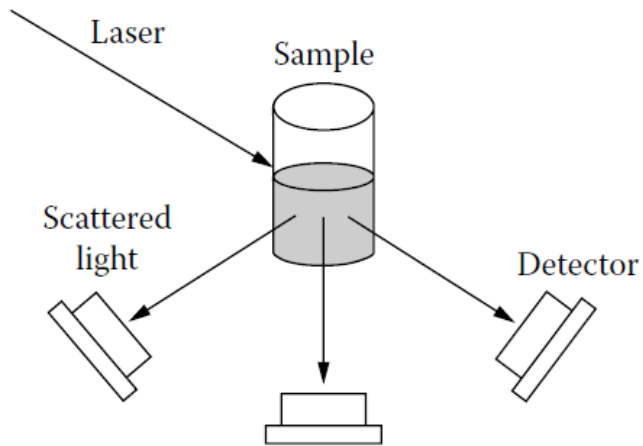
Portanto, o espalhamento de luz ocorre devido a flutuação do índice de refração em nível molecular ou super-molecular na solução.

$$\frac{K'(1 + \cos^2 \theta)c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$$

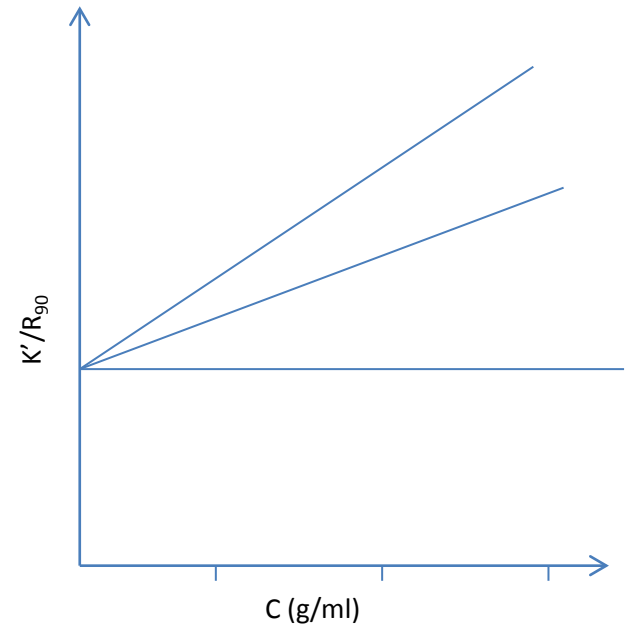
Onde:

$$K' = \frac{2\pi^2 \tilde{n}_0^2 (d\tilde{n}/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

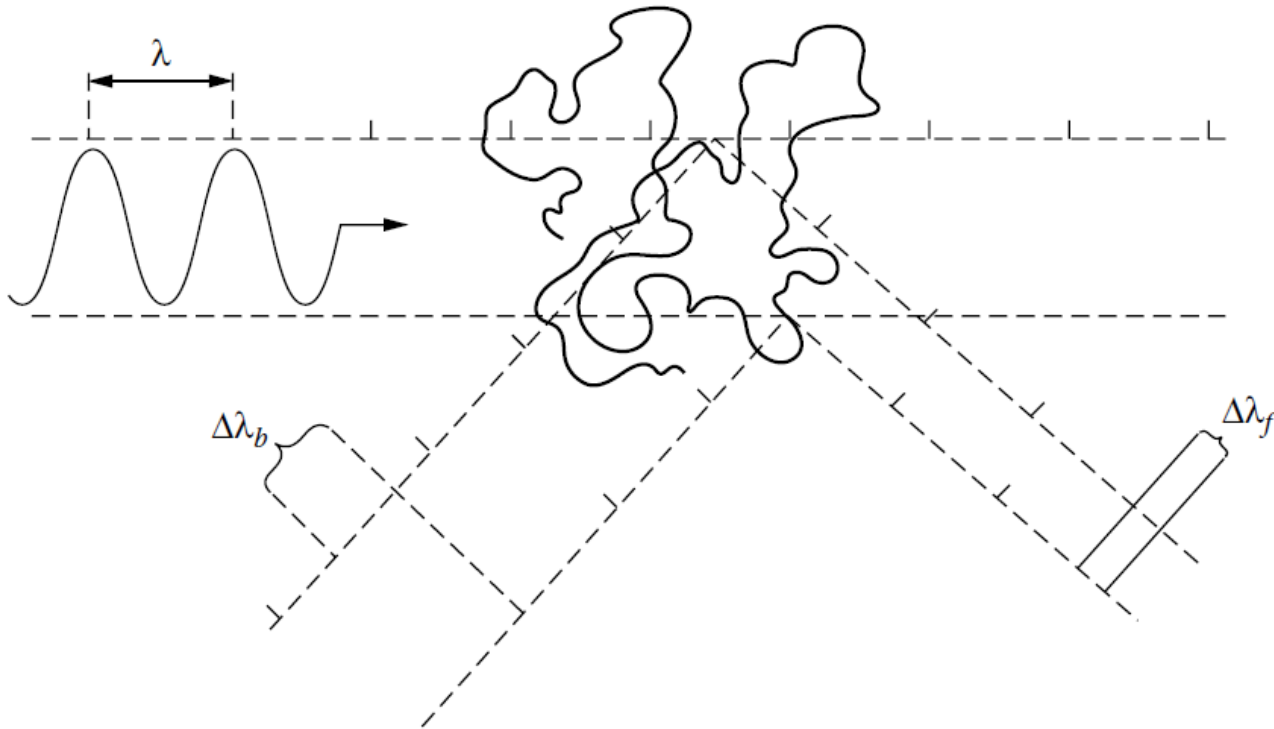
$\tilde{n}_0$ e $\tilde{n}$ são os índices de refração do solvente e da solução, respectivamente.



Multiangle light-scattering photometer



Espalhamento de partículas muito grandes



$$Z = \frac{R_{\theta}}{R_{\pi-\theta}}$$

Coeficiente de
dissimilaridade

Dependência do desvio com a forma da molécula:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots$$

Coeficiente de dissimilaridade X
 R/λ .

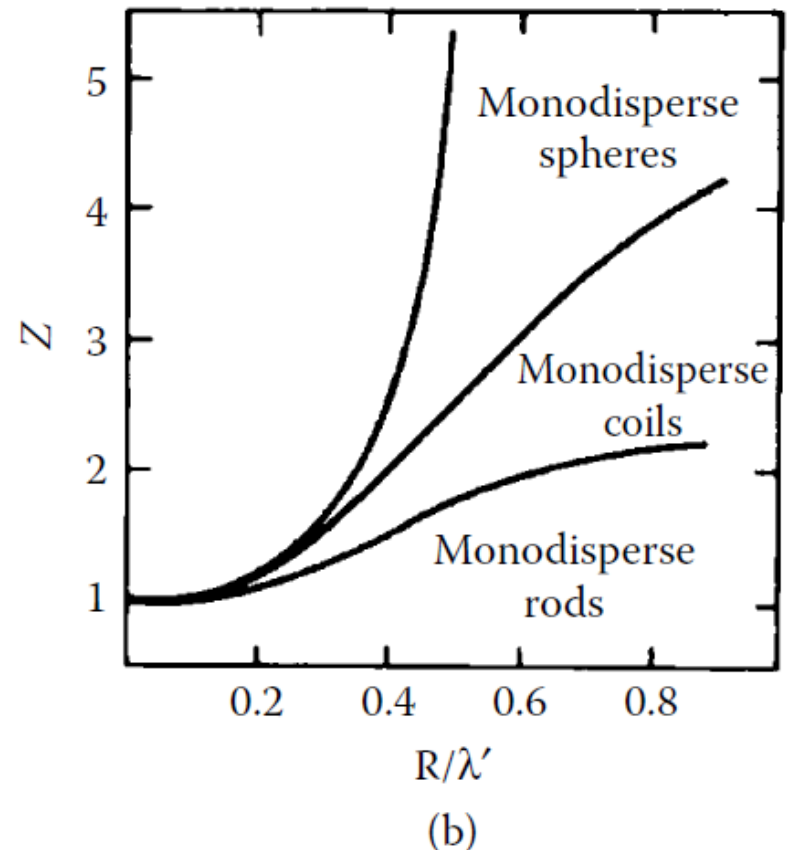
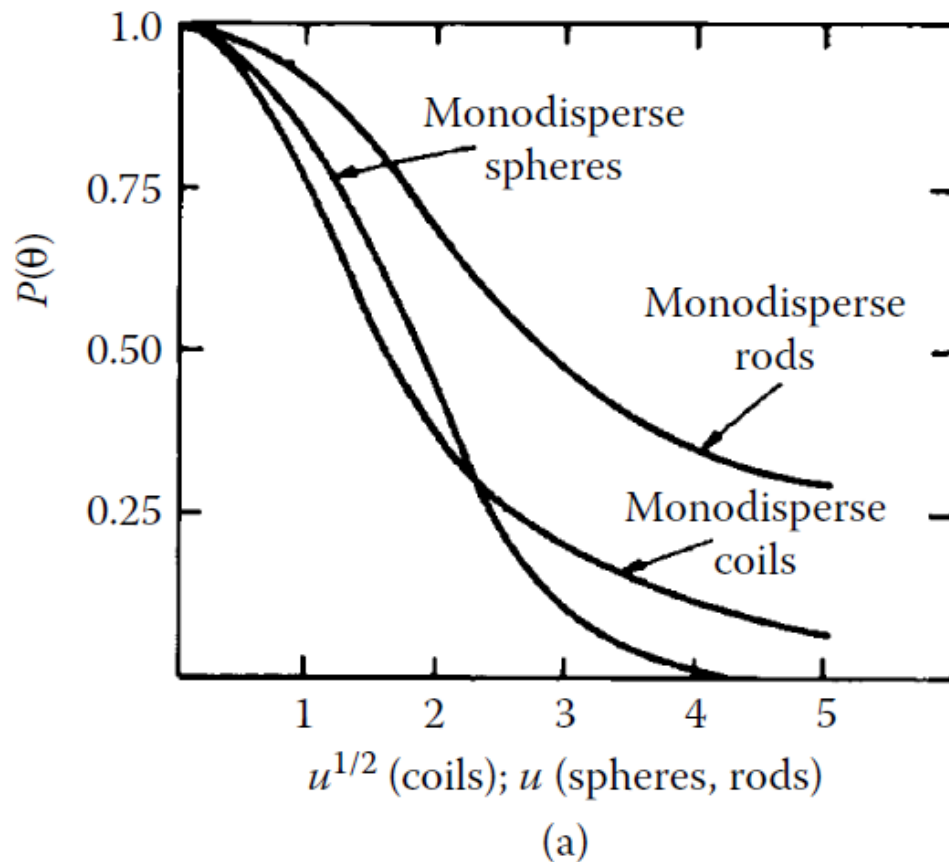


FIGURE 9.6 (a) $P(\theta)$ as a function of u for three model shapes: coils, spheres, and rods. (b) The dissymmetry Z as a function of R/λ' , where R is the characteristic linear dimension of either a rod, a sphere, or a coil.

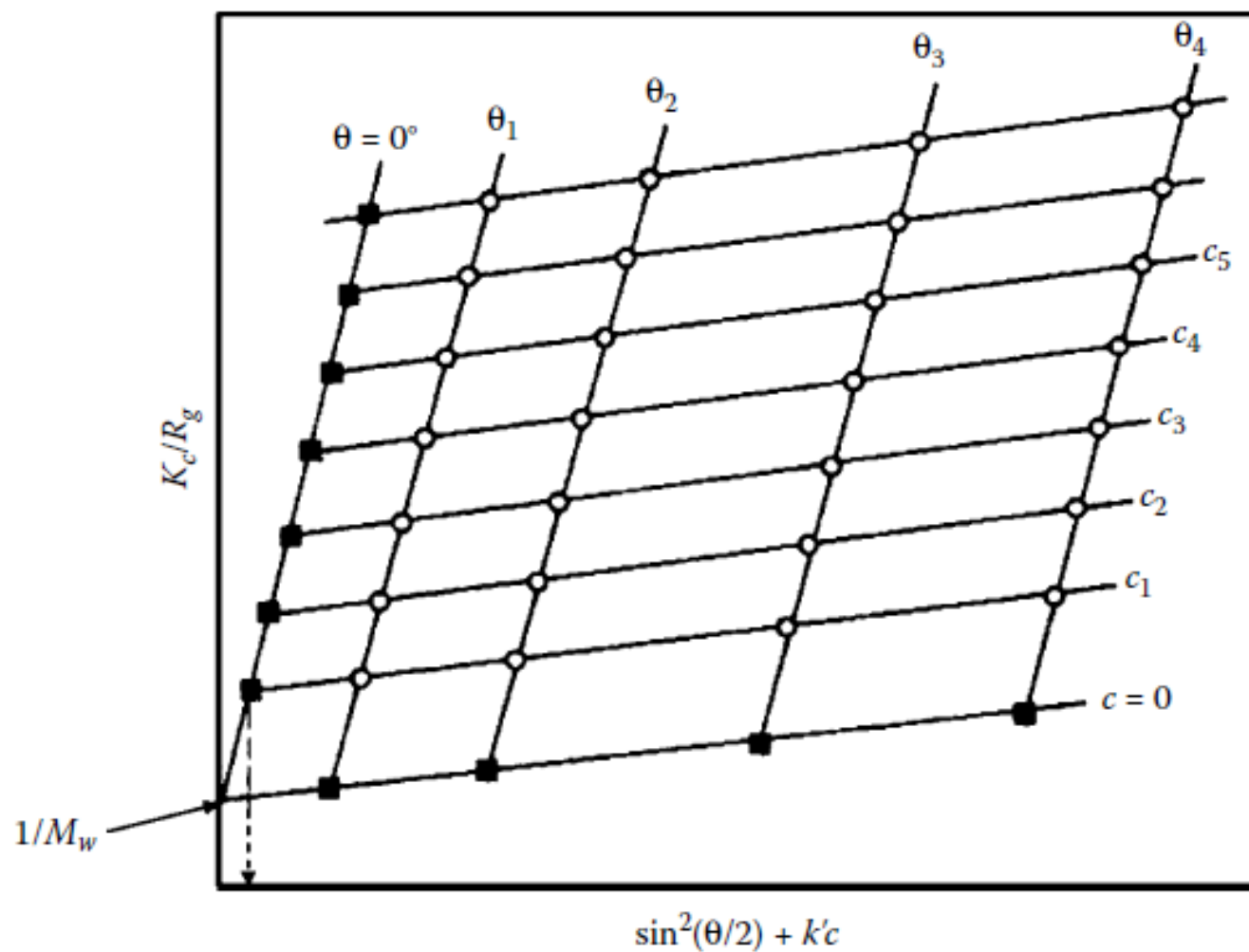
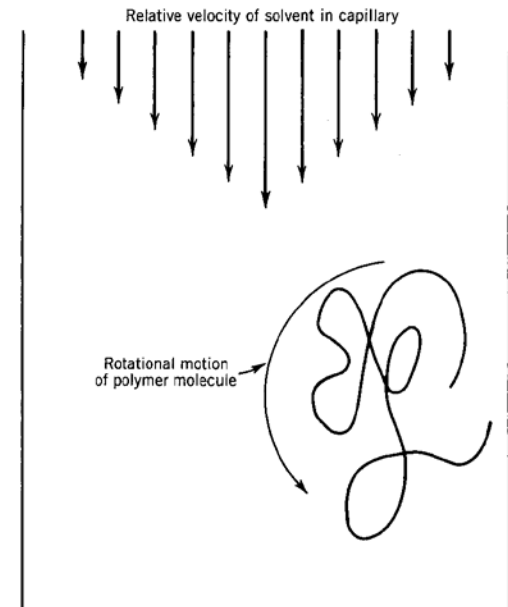
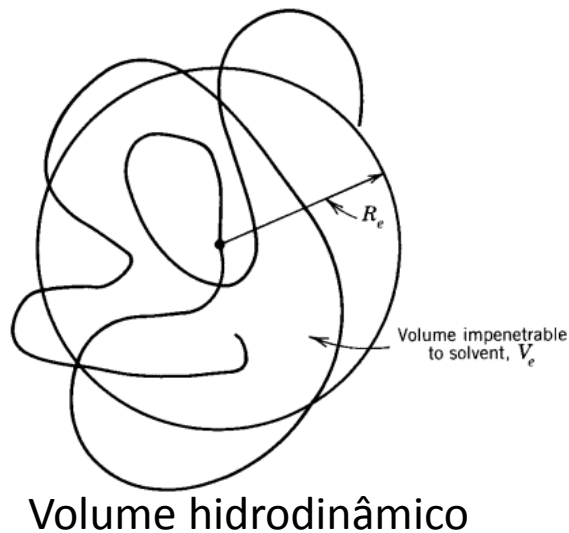


FIGURE 9.7 A typical Zimm plot showing the double extrapolation technique, where $-O-$ represents the experimental points and $-■-$ represents the extrapolated points.

➤Viscosimetria

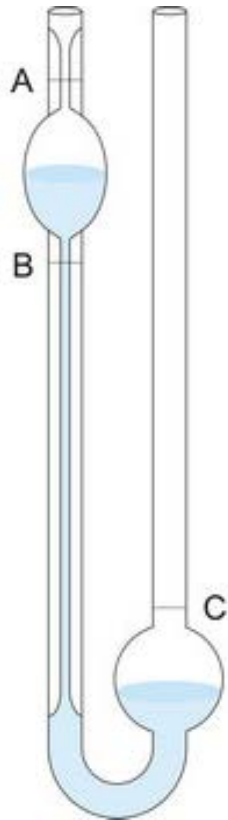


“Viscosity is the resistance which arises from the lack of slipperiness of the parts of the liquid, which other things being equal, is proportional to the velocity which the parts of the liquid are separated from one another.”

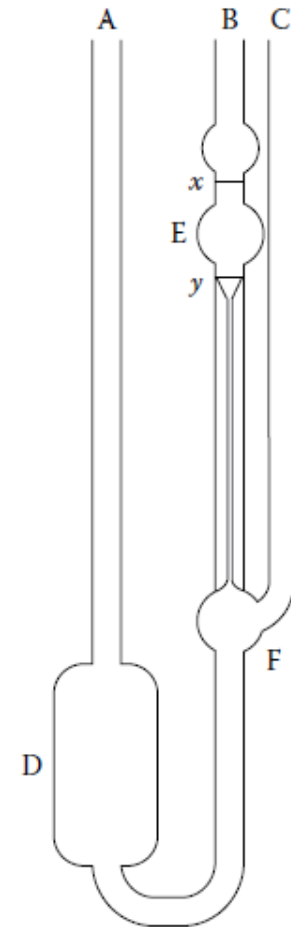
Isaac Newton, 1687

Staudinger – 1930: Relação entre a viscosidade de uma solução diluída e a massa molar de um polímero.

Viscosidade intrínseca – método relativo (exige padrões)



Viscosímetro **Ostwald**: A viscosidade medida é dependente do volume total no viscosímetro.



Suspended level dilution viscometer.

Viscosímetro **Ubbelohde**: A viscosidade medida é independente do volume total no viscosímetro.

Viscosidade

Relativa

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Específica

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1$$

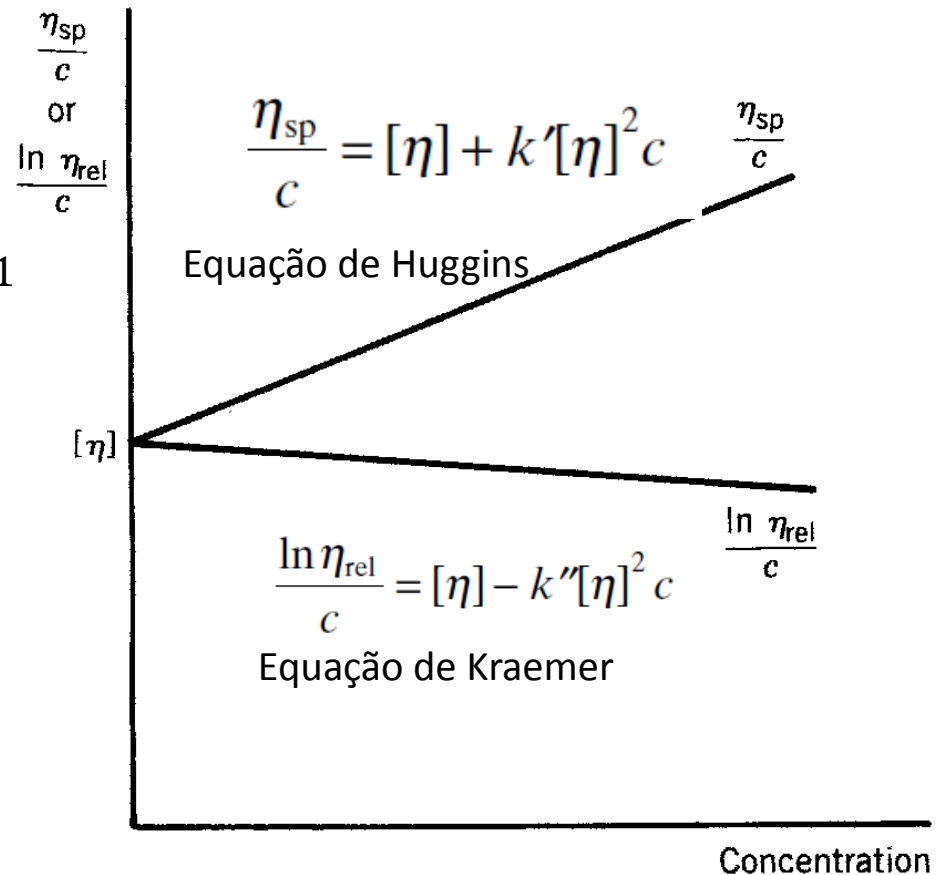
Reduzida

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{rel} - 1}{c}$$

Inerente

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

intrínseca $[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} = (\eta_{inh})c = 0$



K = Constante de Huggins que para polímeros vinílicos (cadeia enovelada aleatoriamente) assume valores entre 0,3 e 0,9.

O unidade da viscosidade intrínseca é o recíproco da concentração.

Para um determinado polímero em um determinado solvente e temperatura podemos relacionar a massa molar com a viscosidade por meio da equação de Mark-Houwink ou Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = K_v M^v \longrightarrow \log [\eta] = \log K_v + v \log M$$

v é 0,5 para solvente θ .
Para solventes bons e para polímeros vinílicos lineares com cadeia enovelada randômica o valor pode chegar a 0,8.

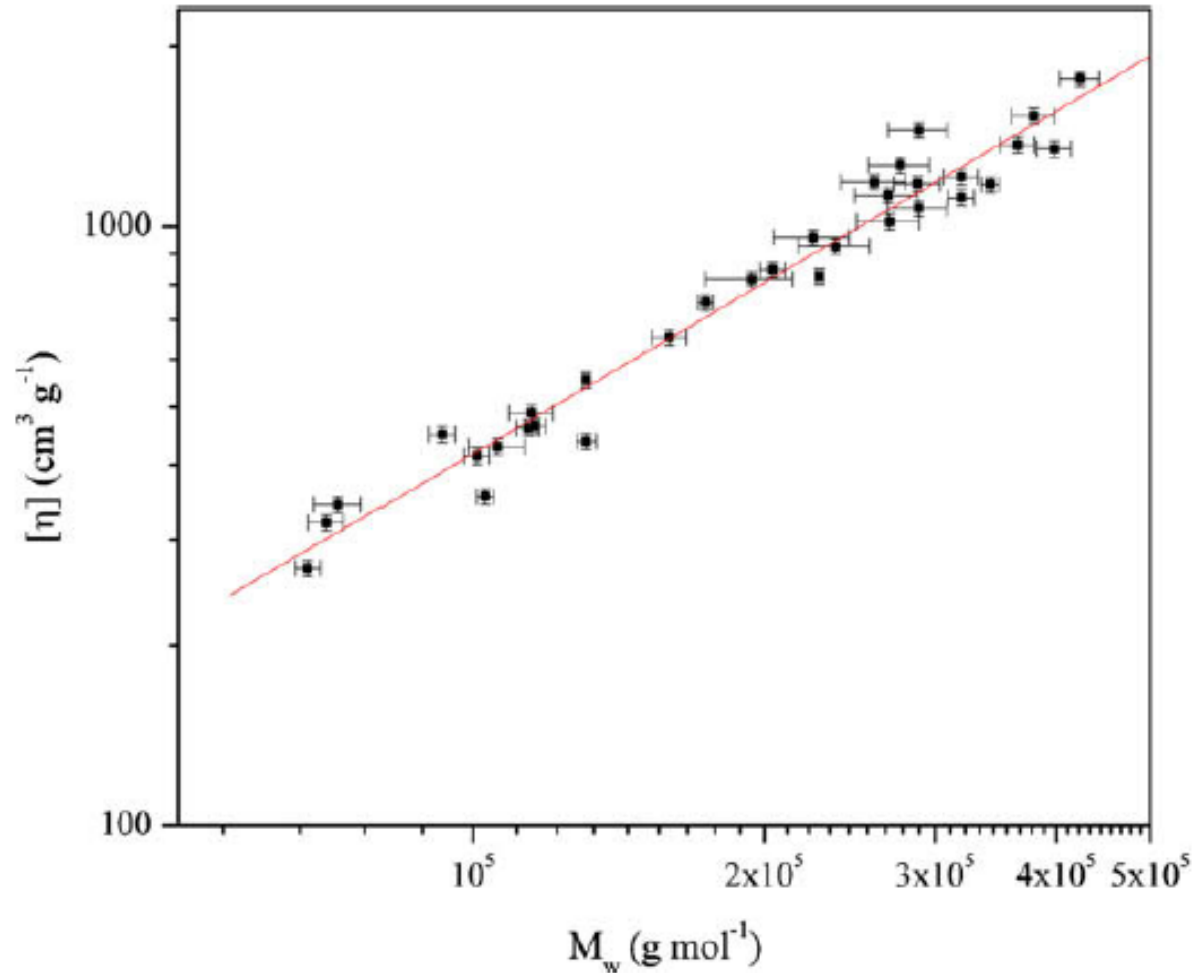


TABLE 9.2**A Comparison of Viscosity Constants and Exponents for Several Polymer + Solvent Systems from Equation 9.30**

Polymer	Solvent	T (K)	$10^2 K_v$ (cm ³ g ⁻¹)	ν
Polystyrene	Cyclohexene	298	1.63	0.68
Polystyrene	Chloroform	298	0.716	0.76
Polystyrene	Cyclohexane $\theta =$	308	8.6	0.50
Poly(α -methyl styrene)	Cyclohexane $\theta =$	310	7.8	0.50
Poly(α -methyl styrene)	Toluene	310	1.0	0.72
Poly(vinyl acetate)	Butanone	298	4.2	0.62
Cellulose nitrate	Ethyl acetate	303	0.25	1.01
Cellulose	Cadoxen	298	250	0.75

Massa molar viscosimétrica média

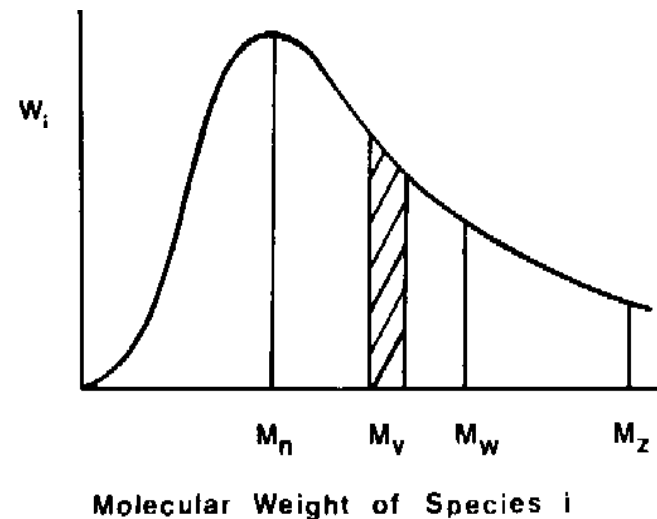
Polímeros polidispersos = Contribuição das diversas frações para a viscosidade

$$\eta_{sp} = K \sum c_i M_i^v$$

Dividindo pela concentração e substituindo $C_i = N_i M_i / N_A V$, temos

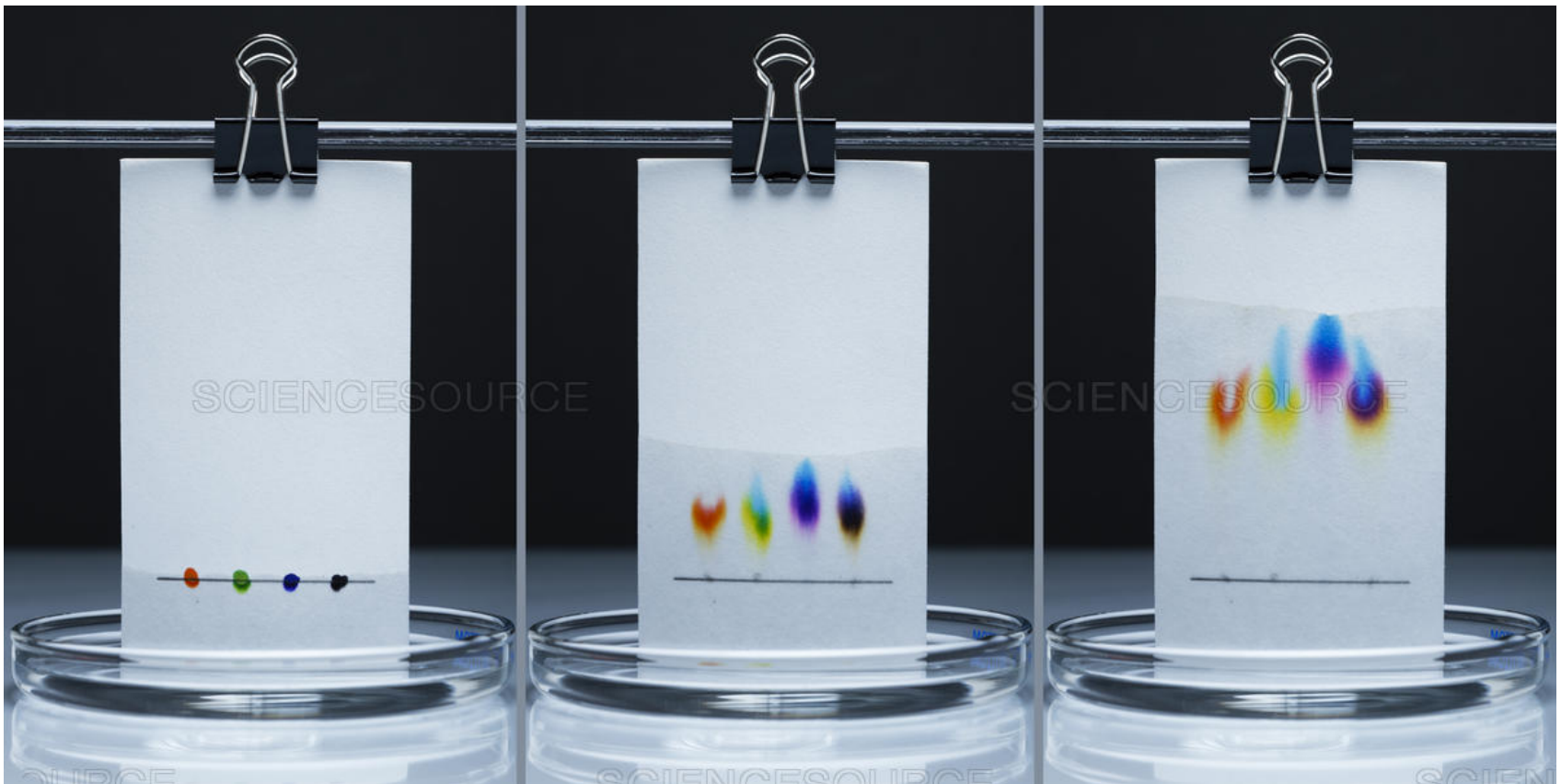
$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{K \sum N_i M_i}{N_A V} \frac{N_A V}{\sum N_i M_i} \cdot \sum M_i^v \quad \text{ou} \quad [\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c_{c \rightarrow 0}} = \frac{K \sum N_i M_i^{1+v}}{\sum N_i M_i}$$

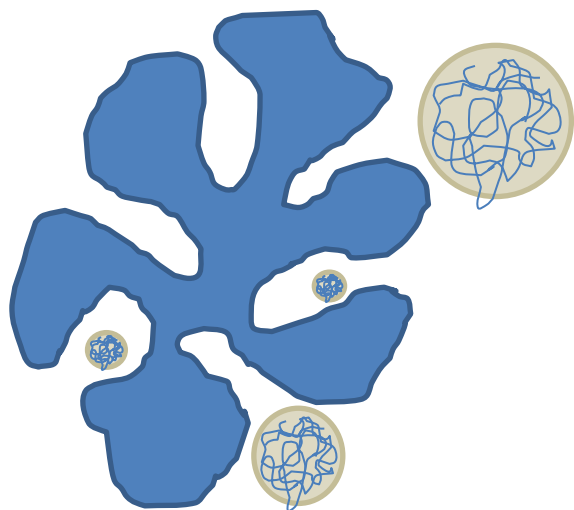
$$M_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+v}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/v}$$



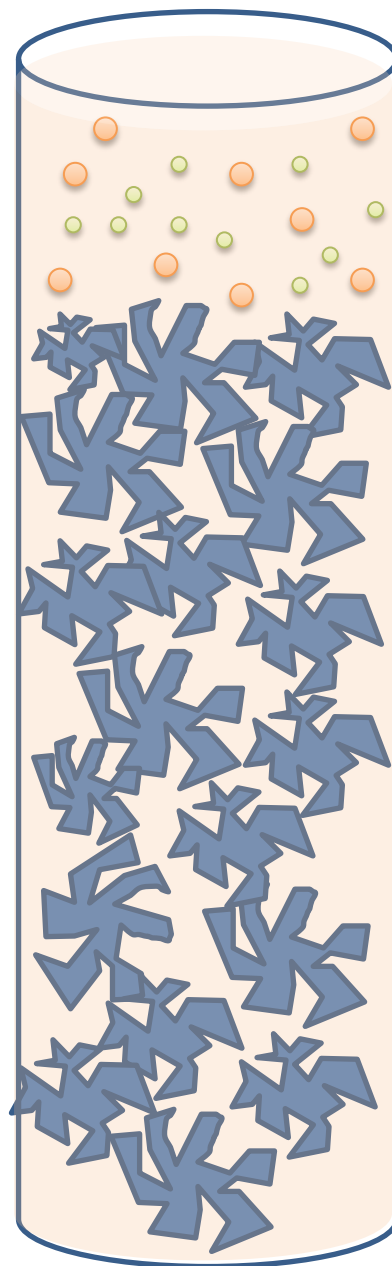
Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A Cromatografia

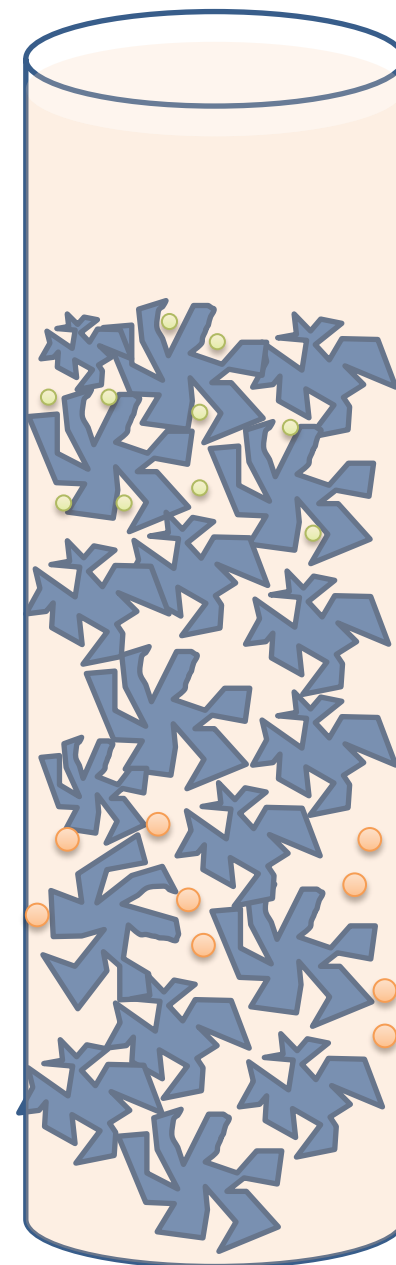


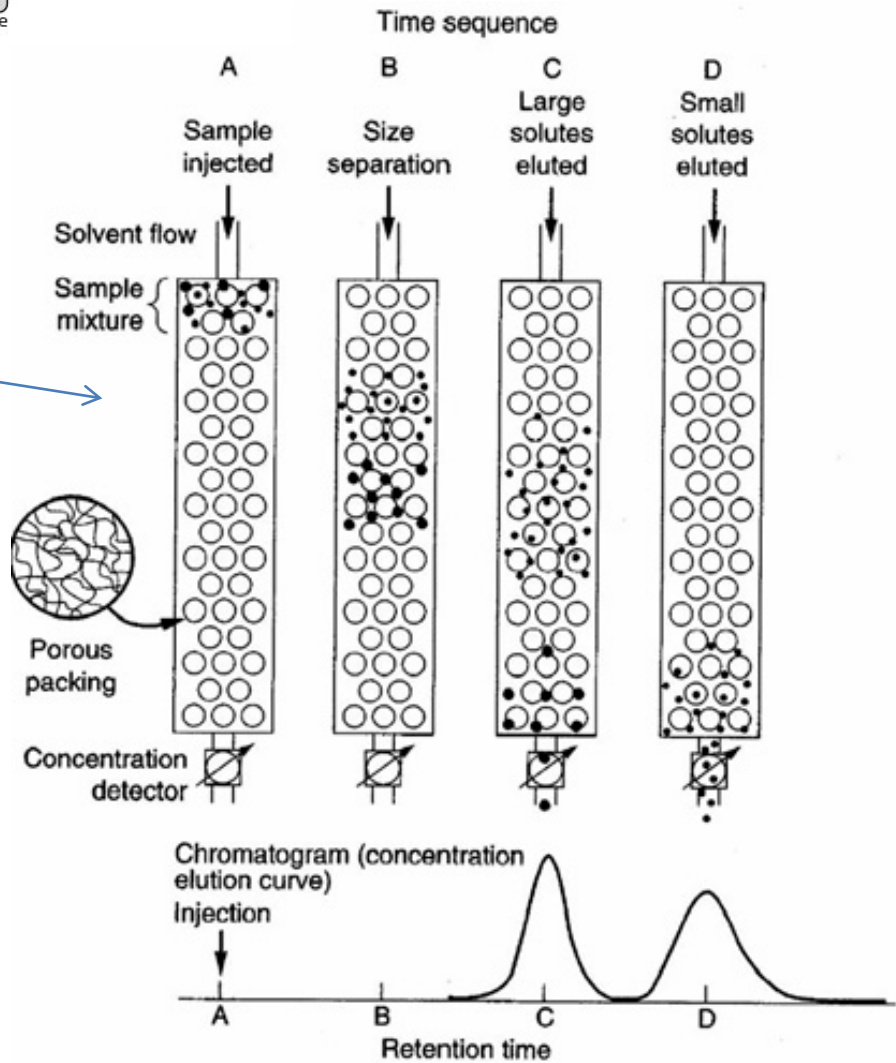
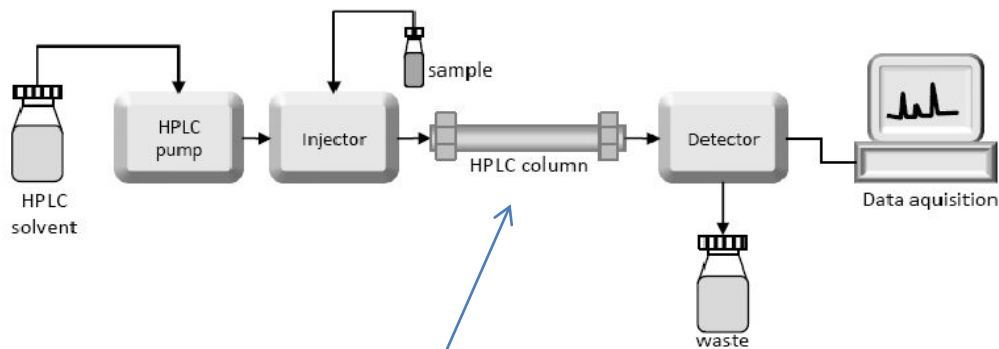


$T = 0$

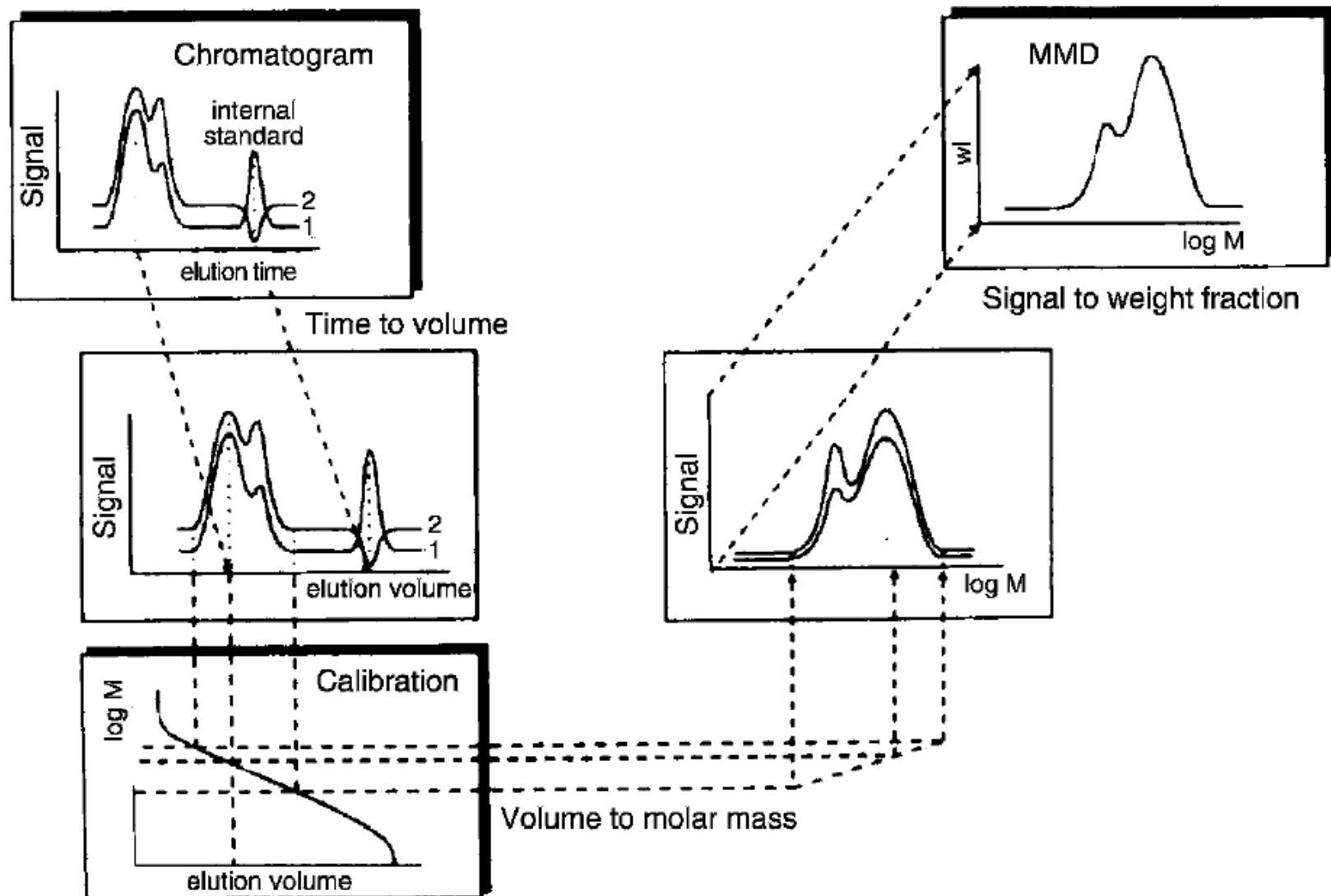


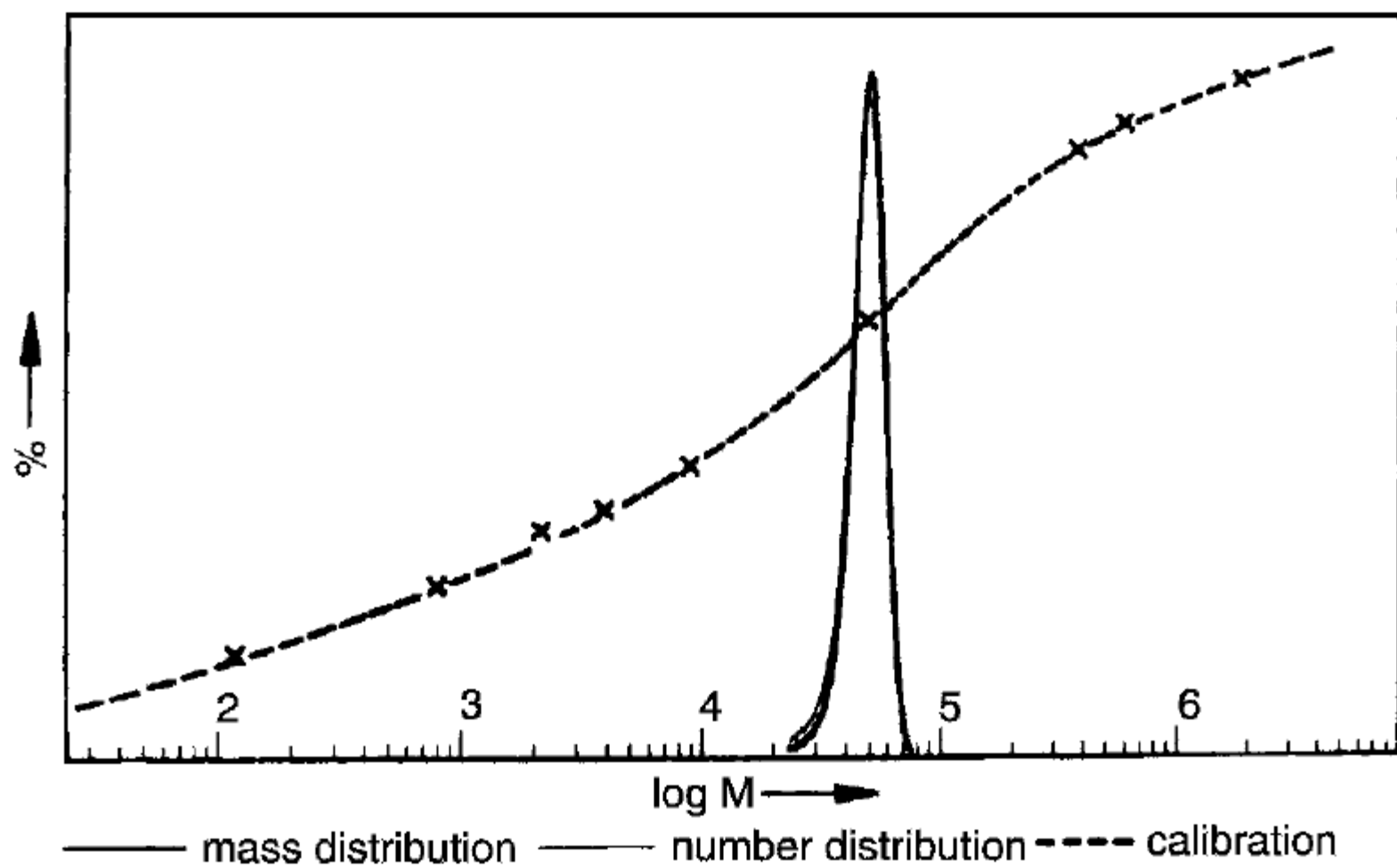
$T = 1$

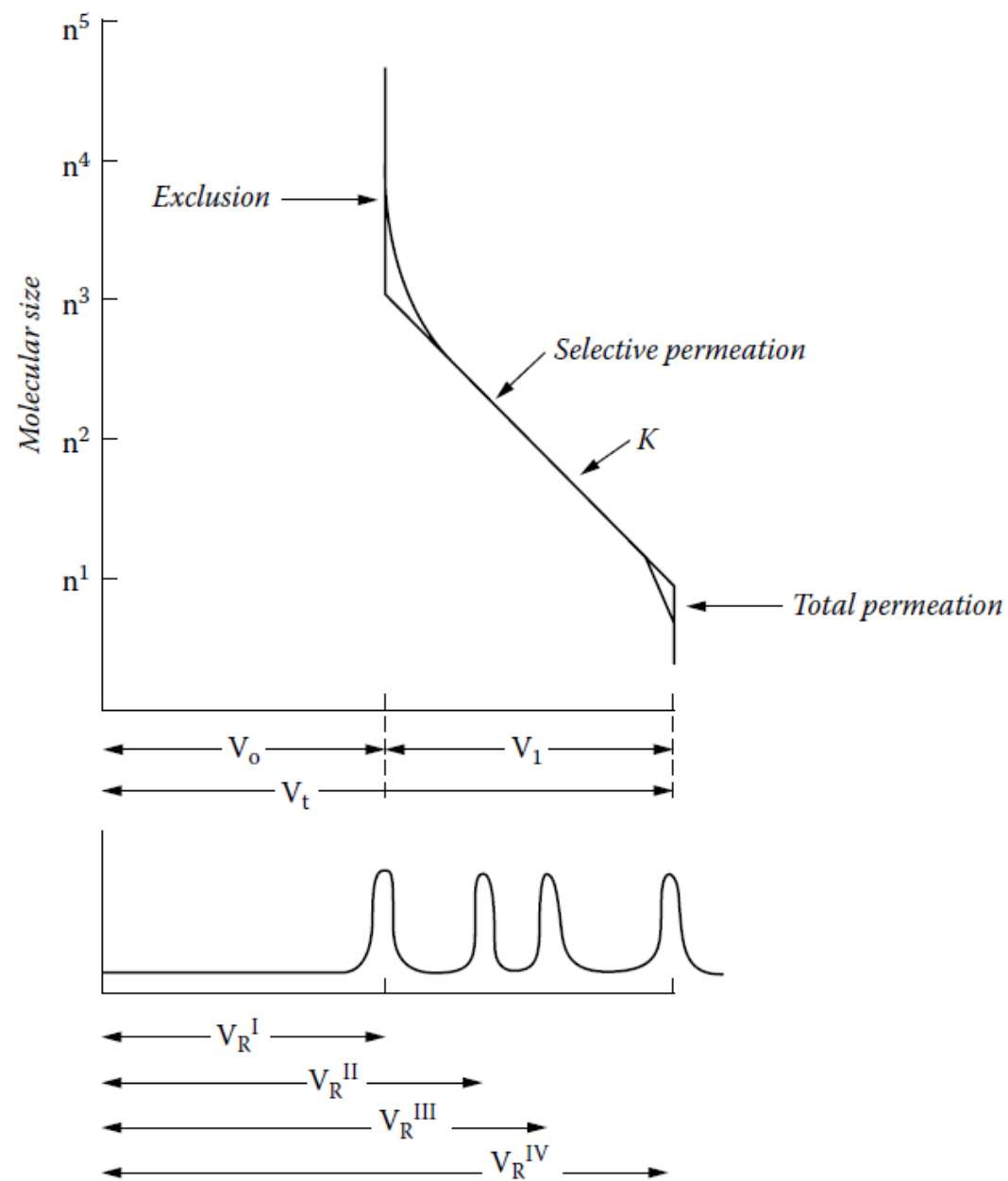




O processo de Calibração. Envolve a injeção de padrões monodispersos e construir uma curva de $\log M \times \text{volume de eluição}$. O padrão mais empregado é o poliestireno obtido por polimerização aniônica.







Curva Universal de Calibração

Moléculas com o mesmo volume hidrodinâmico (V_h) apresentam mesmo tempo de eluição quando realizamos uma análise de GPC ou SEC.

Portanto, podemos construir uma curva de calibração universal relacionando V_h com M .

Assumindo que o volume hidrodinâmico de uma macromolécula é proporcional $[\eta]M$.

$$[\eta]_A \cdot M_A = [\eta]_S \cdot M_S = f(V_e)$$

onde, A = amostra e S = padrão

$$[\eta] = KM^a$$

$$K_A M_A^{a_A+1} = K_S M_S^{a_S+1}$$

$$\Rightarrow M_A = \left(\frac{K_S M_S^{a_S+1}}{K_A} \right)^{\frac{1}{a_A+1}}$$

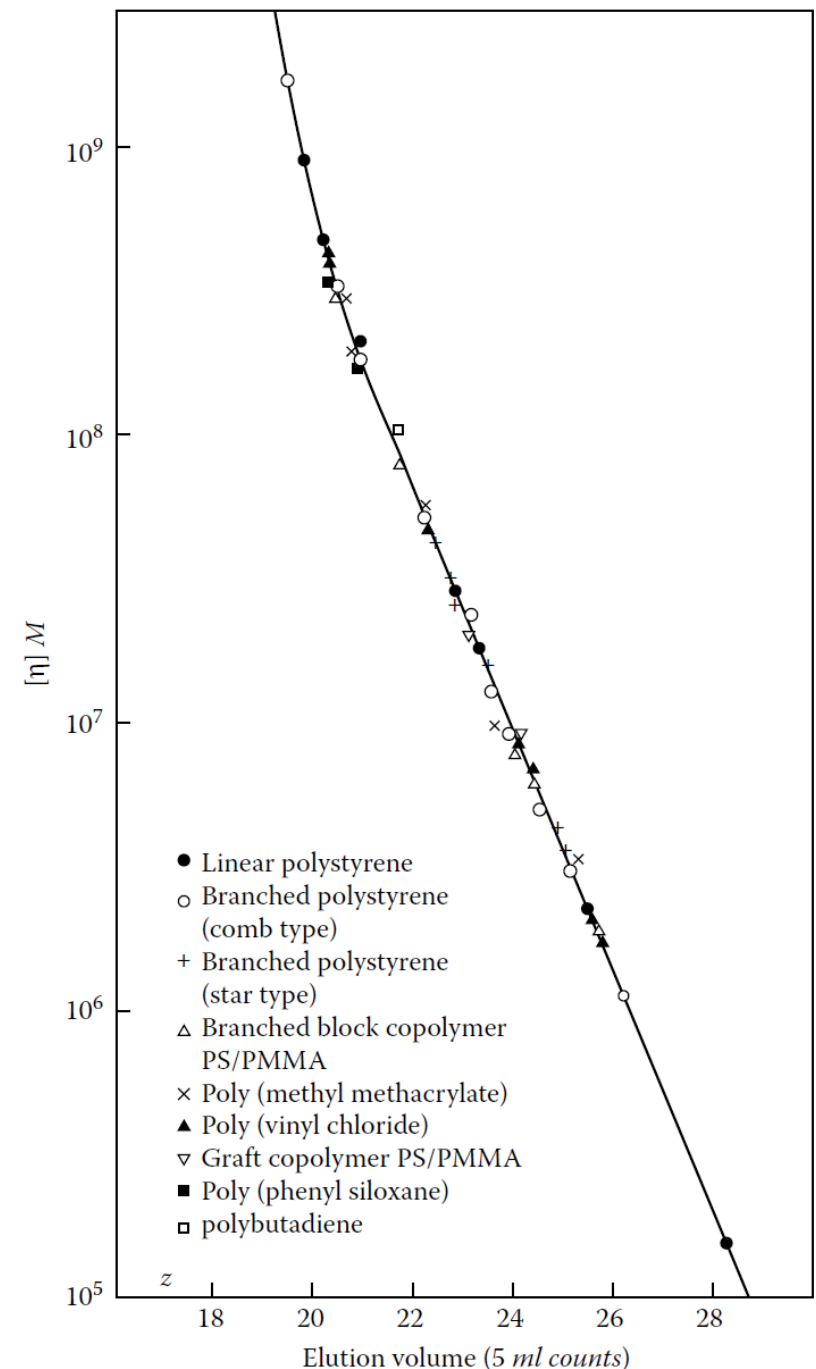
Curva Universal de Calibração

$$[\eta]_A \cdot M_A = [\eta]_S \cdot M_S = f(V_e)$$

$$[\eta] = KM^a$$

$$K_A M_A^{a_A+1} = K_S M_S^{a_S+1}$$

$$\Rightarrow M_A = \left(\frac{K_S M_S^{a_S+1}}{K_A} \right)^{\frac{1}{a_A+1}}$$



Outros Exemplos de Uso das medidas de viscosidade intrínseca

Polieletrólitos

Curva obtida sem
adição de sal

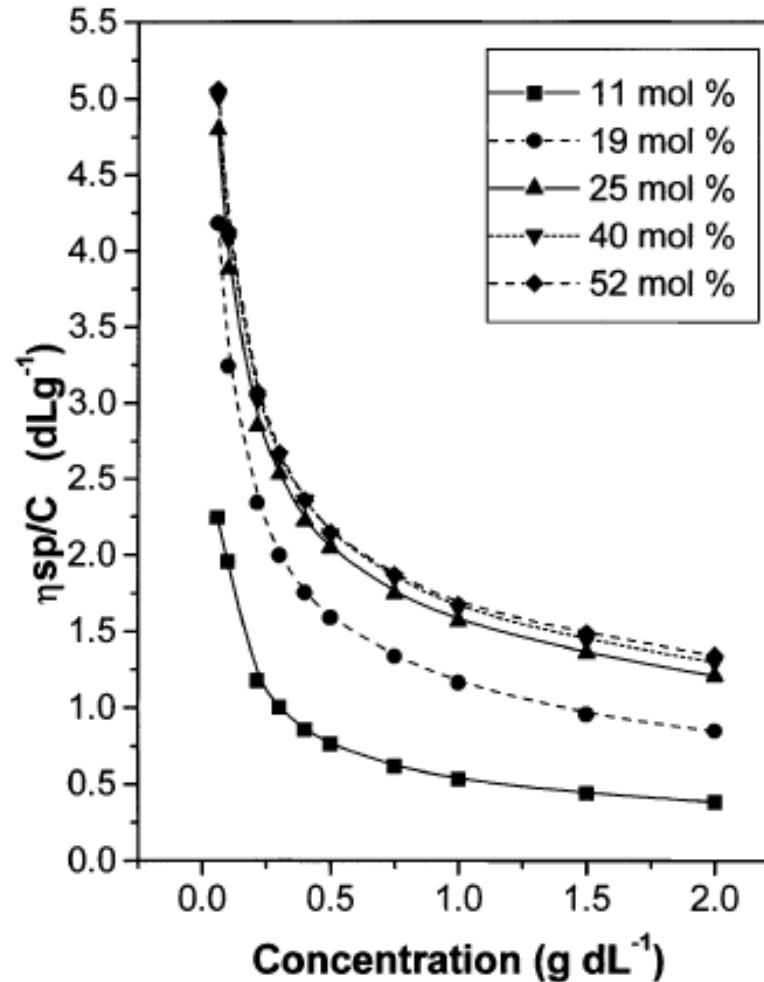
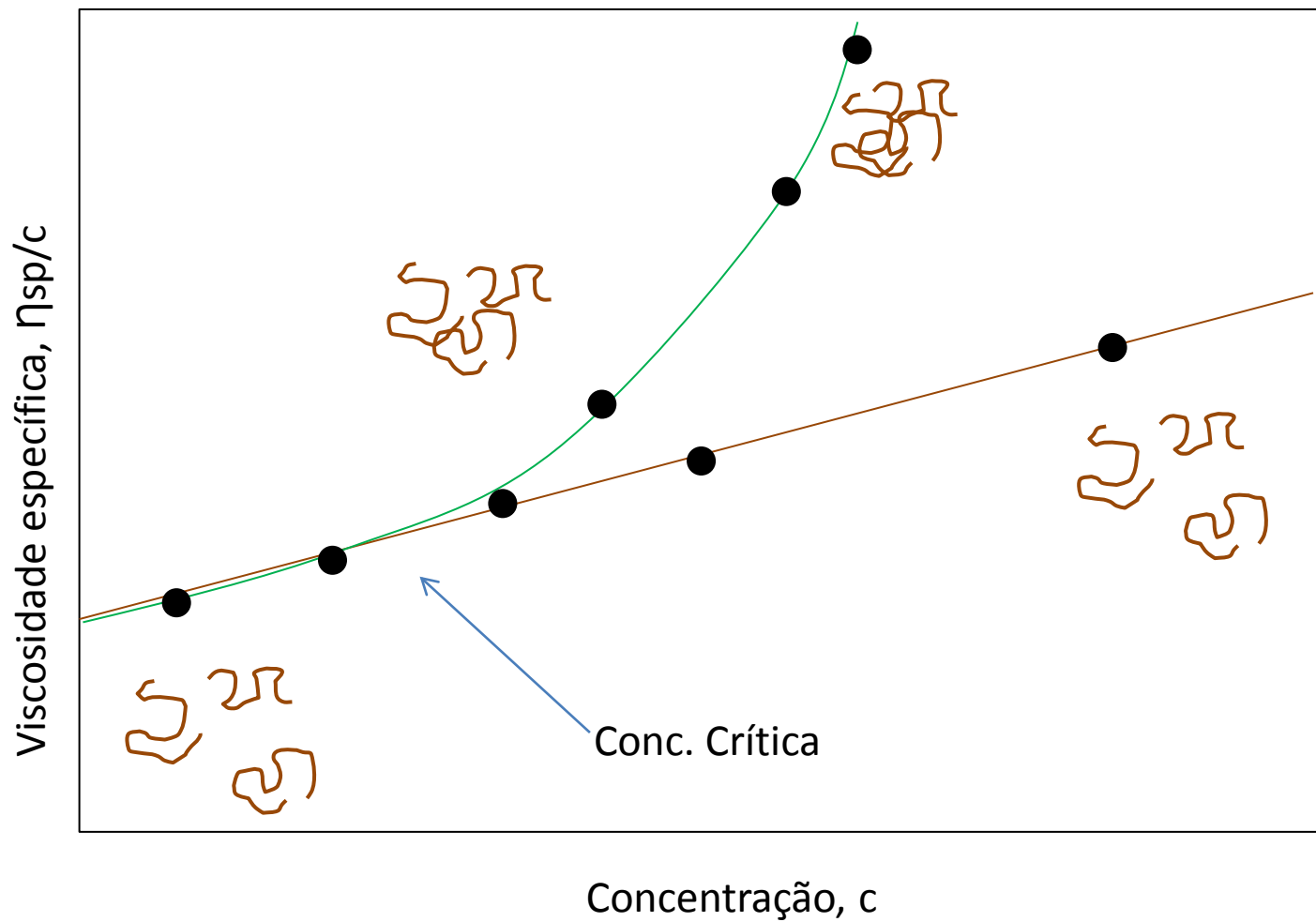


Figure 2. Reduced viscosity η_{sp}/c vs polymer concentration for the five KSPS samples prepared, in salt-free THF:H₂O 1:1 v/v mixture.

Concentração crítica, c^*



Fim!