

Capítulo 10

Caracterização de Polímeros:
Dimensões Moleculares, estrutura e
morfologia

AJF Carvalho

Na prática as dimensões moleculares são em geral acessadas com os polímeros em solução diluída. Se as cadeias são maiores do que o comprimento de onda da luz isso pode ser feito de forma absoluta por meio de medidas de espalhamento de luz.

As dimensões moleculares podem também ser acessadas por meio de medidas relativas de viscosidade em solução diluída, uma vez que as dimensões moleculares em solução são proporcionais a viscosidade intrínseca.

A seguir vamos discutir modelos baseados na cadeia enovelada randômica

Dimensões médias da Cadeia

As cadeias poliméricas em solução diluída que assumem uma forma enovelada apresentam uma variação de dimensões com o tempo que pode ser medida por valores médios como:

$\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2}$: Raiz quadrada da média quadrática da distância entre as extremidades da cadeia.

$\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2}$: Raiz quadrada da média quadrática do raio de giração. Distância média do centro de gravidade para o exterior do volume definido pela cadeia enovelada

As barras angulares representam a média devido a polidispersão das cadeias e a barra sobre r e S o valor médio das muitas dimensões conformacionais para cadeias de mesma dimensão.

$$\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2} = \langle \overline{6S^2} \rangle^{1/2}$$

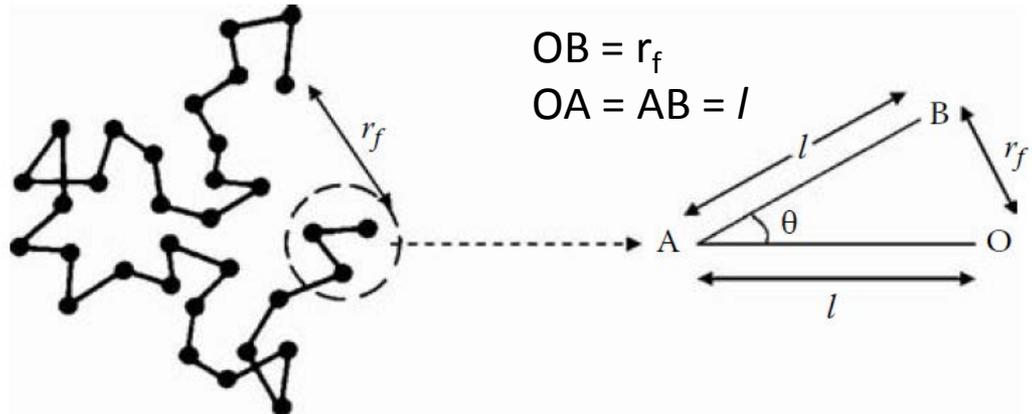
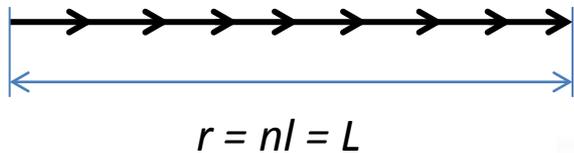
$$OB^2 = OA^2 + AB^2 - 2(OA)(AB) \cos \Theta$$

$$r^2 = l^2 + l^2 - 2 l^2 \cos \Theta$$

$$r^2 = 2l^2 - 2 l^2 \cos \Theta$$

Para n grande Θ tende a zero de modo que $\cos \Theta = -\cos (\Theta+\pi)$

$$r^2 = n l^2 \text{ portanto } r = n^{1/2} l$$



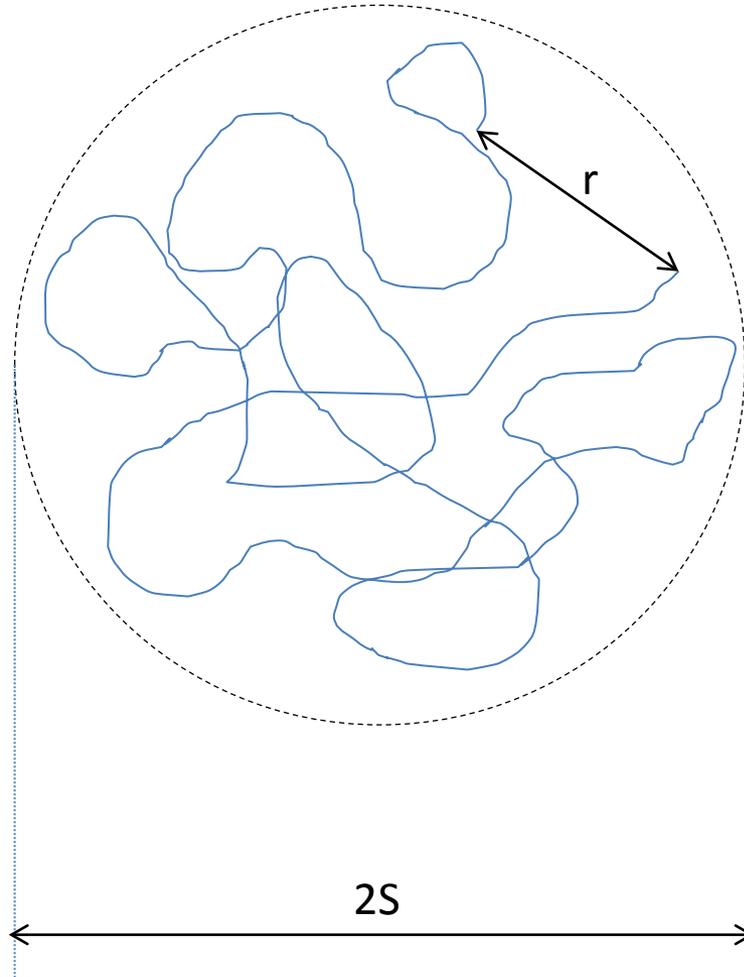
Representação vetorial do modelo de cadeia livremente rotante ou de andar randômico. Temos n ligações de comprimento l e não há um ângulo, Θ de preferência.

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \langle 6S^2 \rangle^{1/2}$$



$$\langle S^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} = \frac{nl^2}{6}$$

$$r^2 = nl^2$$



Efeitos de Curto Alcance

A flexibilidade de uma cadeia polimérica pode ser afetada pelos ângulos de ligação θ .

$$\langle \bar{r}^2 \rangle_{\text{of}} = nl^2 (1 - \cos \theta) / (1 + \cos \theta)$$

Para uma cadeia carbônica como do PE onde θ é de 109° teremos $\cos \theta = -1/3$ resultando em:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle_{\text{of}} = 2nl^2.$$

Portanto, para o PE teremos uma cadeia com uma distância ponta a ponta que é o dobro da cadeia livre rotante.

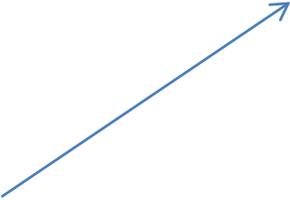
A rigidez da Cadeia

Podemos incluir também o efeito da restrição ao giro livre em torno da ligação sigma C-C devido ao efeito estérico, p.ex. PP x PE.

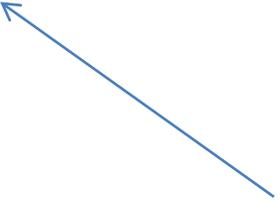
Introduzindo a restrição do ângulo de giro em torno da ligação dado por $\langle \cos \phi \rangle$

$$\langle \bar{r}^2 \rangle_0 = nl^2 \frac{(1 - \cos \theta)}{(1 + \cos \theta)} \cdot \frac{(1 - \langle \cos \phi \rangle)}{(1 + \langle \cos \phi \rangle)}$$

Restrição do ângulo
de ligação



Restrição do
ângulo de giro devido
ao efeito estérico



Podemos introduzir o fator estrutural (skeletal factor), ζ

$$\zeta = \sigma^2(1 - \cos \theta)/(1 + \cos \theta)$$

Onde σ é conhecido como parâmetro do fator estérico $(1 - \langle \cos \phi \rangle)/(1 + \langle \cos \phi \rangle)$ que se aplica para cadeias simples.

Para cadeias mais complexas temos: $\sigma^2 = \langle \bar{r}^2 \rangle_0 / \langle \bar{r}^2 \rangle_{of}$

Os dados de rigidez da cadeia em solução diluída podem então ser expressos por σ ou $C_\infty = \{ \langle r^2 \rangle_0 / nl^2 \}$

TABLE 10.1
Chain Stiffness Parameters and Typical Dimensions

Polymer	T (K)	σ	$[\langle \bar{r}^2 \rangle_0 / nl^2]$
Polypropylene(isotactic)	408	1.53	4.67
Polypropylene(atactic)	408	1.65	5.44
Natural rubber	293	1.67	4.70
Gutta-percha	333	1.38	7.35
Polystyrene	308	2.23	10.00
Poly(methyl methacrylate)			
(Isotactic)	298	2.28	10.40
(Atactic)	298	2.01	8.10
(Syndiotactic)	308	1.94	7.50

Soluções diluídas: O segundo coeficiente de Virial

Uso de dados experimentais para calcular as dimensões das cadeias

O Segundo Coeficiente de Virial

$$A_2 = \psi_1(1 - \Theta/T) \left(\bar{v}_2^2 / V_1 \right) F(x)$$

v_2 é o volume parcial específico do polímero

V_1 é o volume molar do solvente

ψ_1 parâmetro entrópico

A_2 é uma medida da interação (compatibilidade) polímero-solvente:

A_2 positivo indica bom solvente

A_2 baixo ou negativo indica solvente pobre

Quando A_2 é de solvente pobre com $T = \Theta$ onde $F(x) = 1$:

$$A_2 = kM^{-\gamma}$$

Onde, γ varia de 0,15 a 0,4, e $k = \text{cte}$.

Fator de Expansão, α

Fator de Expansão, α

Em um solvente pobre a cadeia está menos expandida e α é baixo.

Em um bom solvente, prevalecem as interações polímero-solvente e a cadeia estará expandida.

$$\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2} = \alpha \langle \bar{S}^2 \rangle_0^{1/2} \quad (1)$$

Pela teoria de Flory e Fox a cadeia enovelada do polímero ocupa em solução um volume hidrodinâmico que é proporcional a viscosidade intrínseca, $[\eta]$. Na condição não perturbada, portanto em um solvente Θ teremos uma viscosidade intrínseca em solvente Θ dada por $[\eta]_{\Theta}$ que pode ser relacionada com a massa molar via:

$$[\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} M^{1/2} \quad (2) \quad , \text{ onde:} \quad K_{\Theta} = \Phi \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{3/2} \quad (3)$$

A constante Φ deveria ser uma constante universal mas varia com o solvente, massa molar e heterogeneidades. Seu valor varia de $2,1 \times 10^{23}$ a $2,84 \times 10^{23}$ para $[\eta]$ dado em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Em geral o valor para polímeros flexíveis é de $2,5 \times 10^{23}$.

Para um solvente não ideal, a equação (2) pode ser expandida:

$$[\eta] = K_{\theta} M^{1/2} \alpha_{\eta}^3 \quad (4)$$

onde $\alpha_{\eta}^3 = [\eta]/[\eta]_{\theta}$ é o fator de expansão linear relacionado às medidas de viscosidade e é uma medida dos efeitos de longo alcance (interação polímero-solvente).

Dados experimentais mostram que a relação do fator de expansão viscosimétrico e o determinado teoricamente em um bom solvente da equação (1) por:

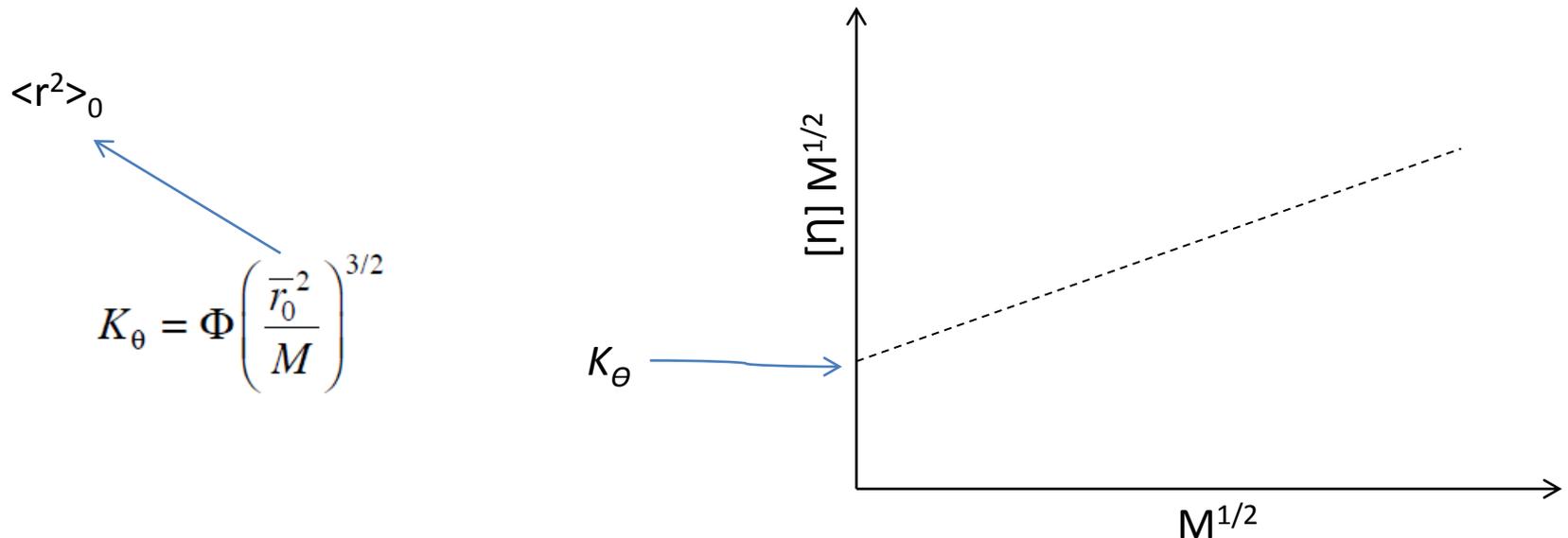
$$\alpha_{\eta}^3 = \alpha^{2,43} \quad (5)$$

Estimativa das dimensões não-perturbadas

Como nem sempre é possível encontrar um solvente Θ para um polímero alguns métodos foram desenvolvidos para se determinar as dimensões não perturbadas em um (bom) solvente não ideal. Para isso é necessário extrapolar os dados de $[\eta]$.

$$[\eta] M^{-1/2} = K_{\theta} + 0.15 \Phi B' M^{1/2},$$

$$B' = \bar{v}_2^2 (1 - 2\chi_1) / V_1 N_A$$



Ressonância Magnética Nuclear
Espectroscopia no Infra-vermelho

Análise Térmica

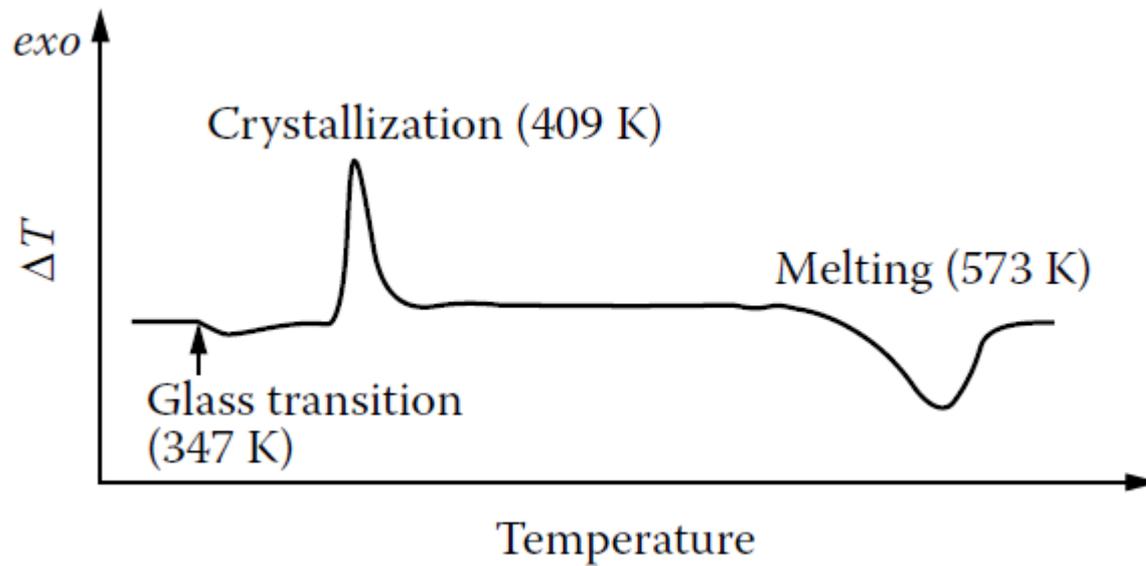
DTA

DSC

TGA

DMTA

TMA



Curva de DTA para uma amostra de PET resfriada rapidamente

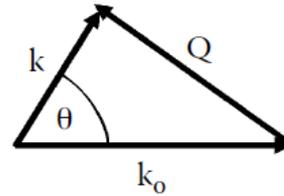
Difração de Raios-X

TABLE 10.2
Characteristics of Different Types of Radiation

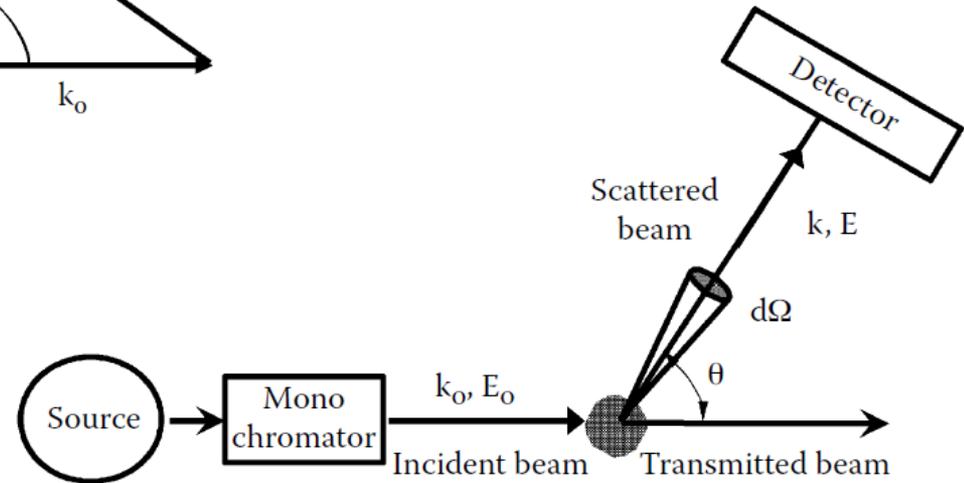
Parameter	Neutrons	X-Rays	Light
Scattering by	Nuclei	Electrons	Electrons
Availability	Large-scale facility	Laboratory and large-scale facility	Laboratory
Brilliance of source	Low	Medium to high	Medium to high
Wavelength (nm)	0.15–2.5	0.15	400–700
Distance scale	1–2000	0.1–2500	250–25000
Sample volumes (cm ³)	0.05–3.5	0.0001–0.5	0.05–5

Difração de Raios-X de ângulo grande ($0,6 < Q < 15 \text{ \AA}$) e de ângulo baixo

Radiação incidente de:
comprimento de onda λ_0 ,
magnitude $2\pi/\lambda_0$,
energia E_0 .



No espalhamento elástico (não ocorre variação da energia) somente temos a mudança de ângulo, θ de espalhamento da radiação.



Momento de Transferência, Q

$$Q = k - k_0$$

$$Q = (4\pi/\lambda_0) \sin(\theta/2)$$

Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

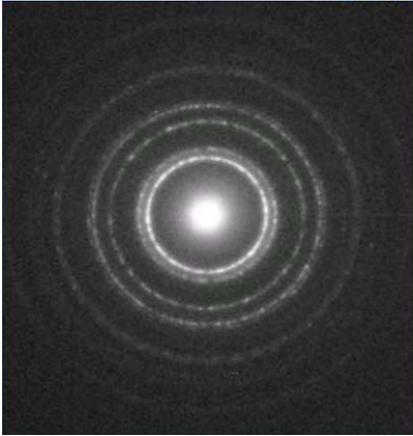
D = distância entre planos cristalográficos

$$d = 2\pi / Q$$

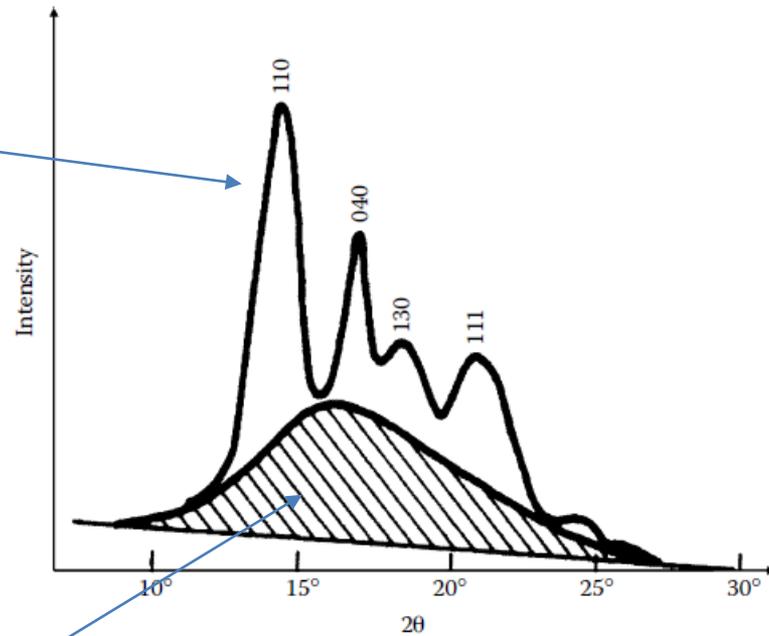
11.1 Introdução

Difração de raios X (DRX)

Polímero semicristalino



Polímero amorfo



SAXS e SANS

A presença de estrutura cristalina a longo alcance na estrutura dos polímeros influencia todas as propriedades desses materiais.

Difração de Raios-X de ângulo grande

Difração de Raios-X de ângulo baixo

Fim!