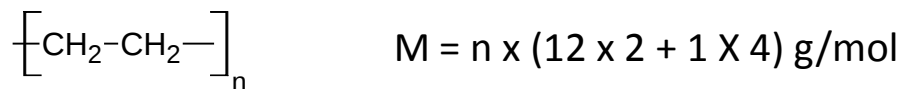


Massa Molar e Grau de Polimerização

Qual a massa mola do polietileno?



Grau de Polimerização = $Mn/M = GP$ – para uma única molécula = n

M = massa molar da unidade repetitiva

Para uma amostra de polietileno com $n = 1500$ teremos:

Grau de Polimerização, $GP = 1.500$

Massa Molar = $1500 (12 \times 2 + 1 \times 4) = 42.000 \text{ g/mol}$

Obs. Massa molecular em uma = u.

Massa molecular da água = 18,015 u;

Massa molar da água = 18,015 g/mol;

Massa de uma molécula de água = $2,99 \times 10^{-23} \text{ g}$;

Massa Molar Média

A massa molar é dada pela média da massa molar de uma dada amostra

$$\bar{M} = \frac{Massa}{N}$$

De um modo geral os polímeros são caracterizados por apresentar uma distribuição de massa molar e não por uma massa molar discreta. A Massa molar média pode ser expressas por diversos tipos de média.

Massa molar média numérica, M_n

Considera o número de moléculas de cada tamanho M_i . É definido como a massa da amostra dividido pelo número total de moléculas presentes:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{m}{\sum n_i}$$

Onde n_i é o número de moléculas da espécie i de massa molar M_i . E m_i a massa de cada molécula do polímero.

A massa do i -ésimo componente é dada por $m_i = n_i M_i$

Massa Molar Média

Massa molar média ponderal, M_w

Considera a massa m_i de cada grupo de moléculas de massa M_i .

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum m_i M_i}{m}$$

Massa molar média, M_z

Considera em especial as moléculas de massa muito elevada.

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

Unidades de massa molar: g mol^{-1}

A massa do i -ésimo componente é dada por $m_i = n_i M_i$

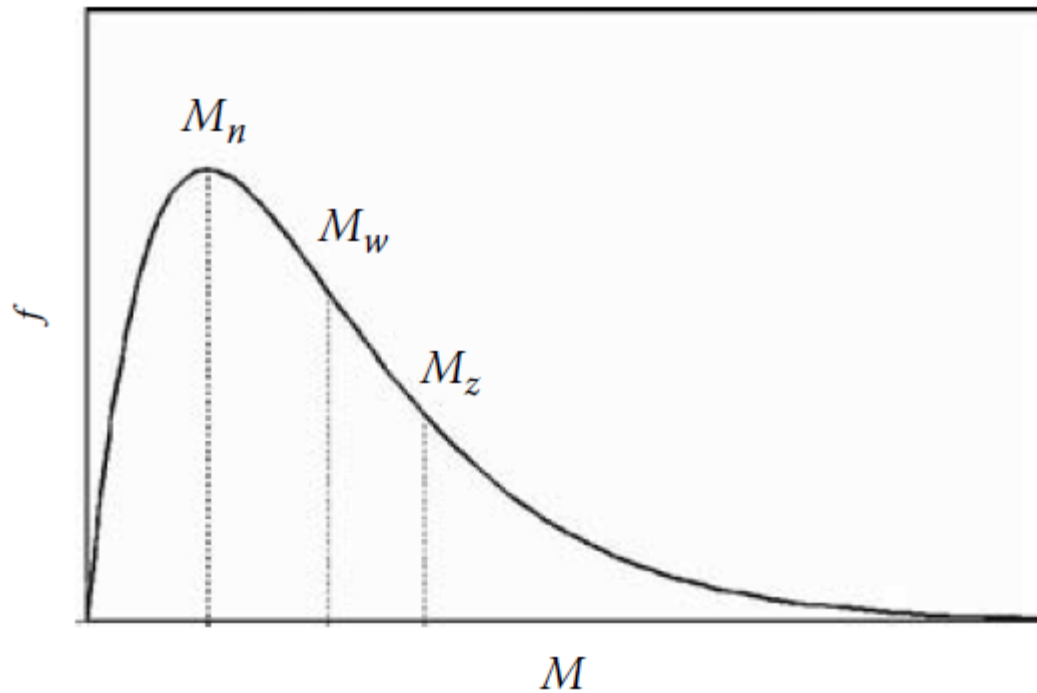
Determinar M_n , M_w e M_z para uma amostra de polímero dada:

Considere uma amostra de um polímero composto pelas seguintes moléculas: 100.000, 200.000, 500. 000 e 1.000.000 g mol⁻¹ na proporção 1:5:3:1.

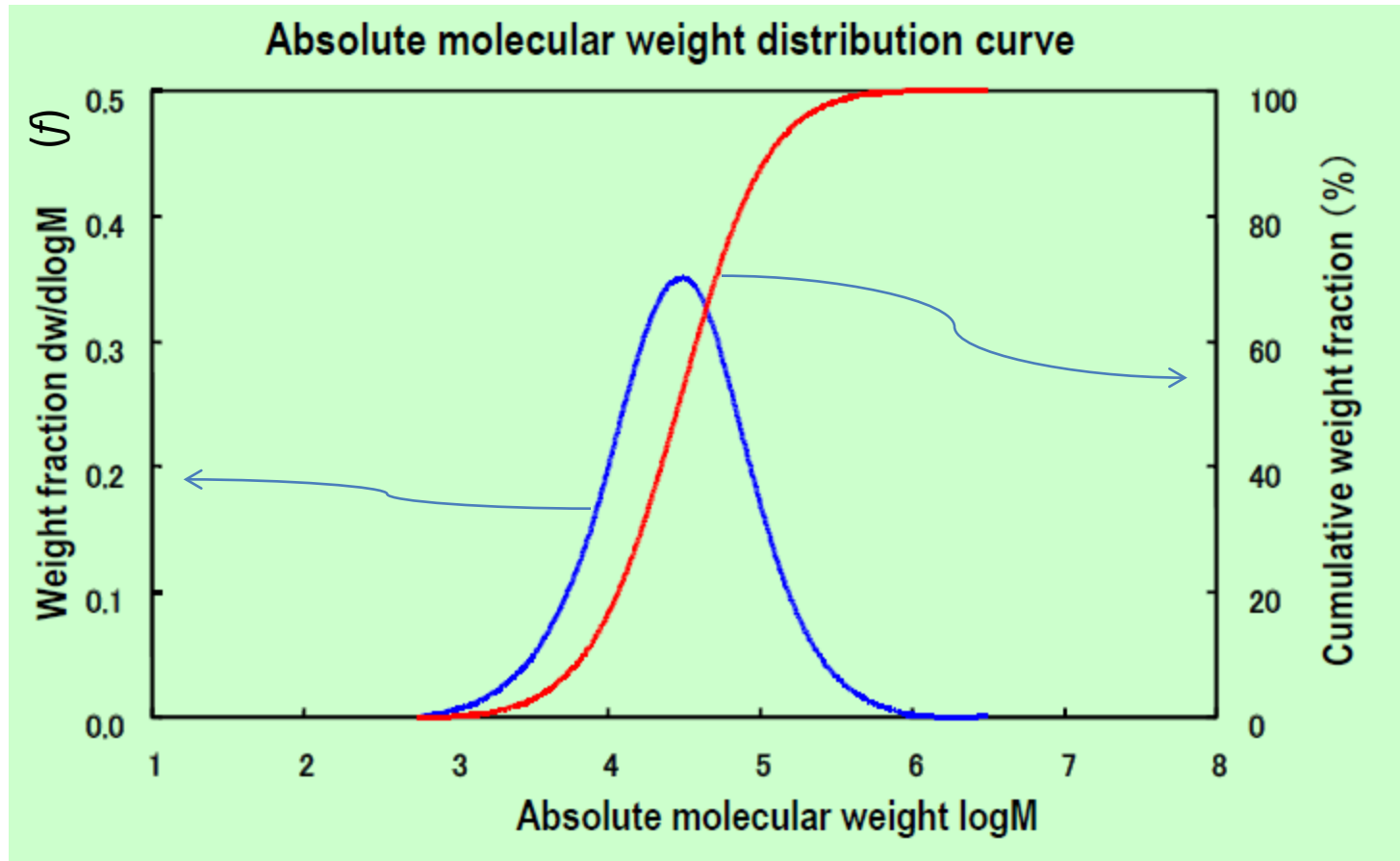
$$M_n = \frac{(1 \times 10^5) + (5 \times 2 \times 10^5) + (3 \times 5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)}{1 + 5 + 3 + 1} = 3,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_w = \frac{[(1 \times (10^5)^2)] + [(5 \times (2 \times 10^5)^2)] + [(3 \times (5 \times 10^5)^2)] + [(1 \times (10^6)^2)]}{(1 \times 10^5) + (5 \times 2 \times 10^5) + (3 \times 5 \times 10^5) + (1 \times 10^6)} = 5,45 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

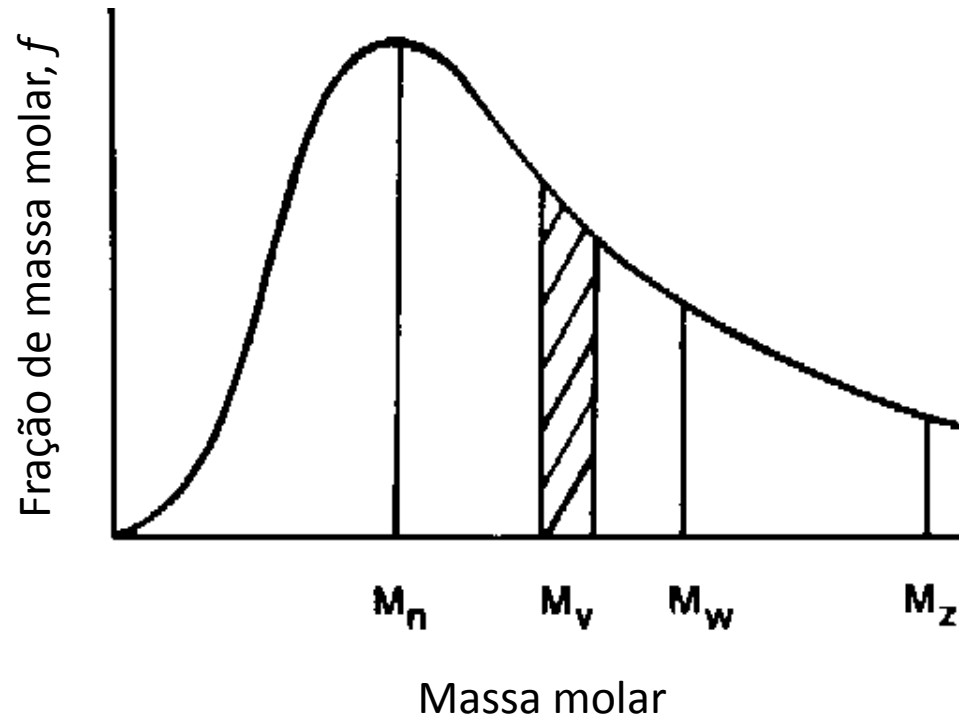
Distribuição típica da massa molar de polímeros sintéticos. Onde f é a fração de polímero para cada intervalo de M considerado.



Dados de distribuição acumulativos de massa molar

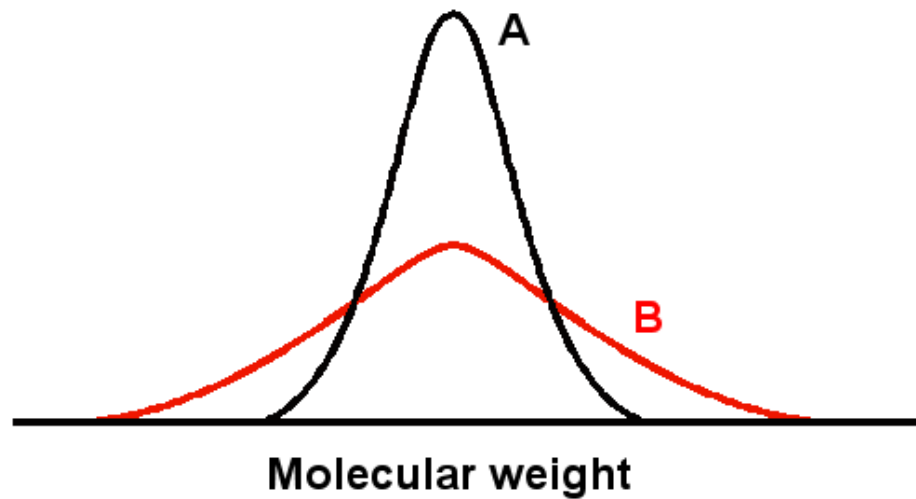


Posição relativa das diferentes médias de massa molar



Índice de polidispersão ou polidispersividade

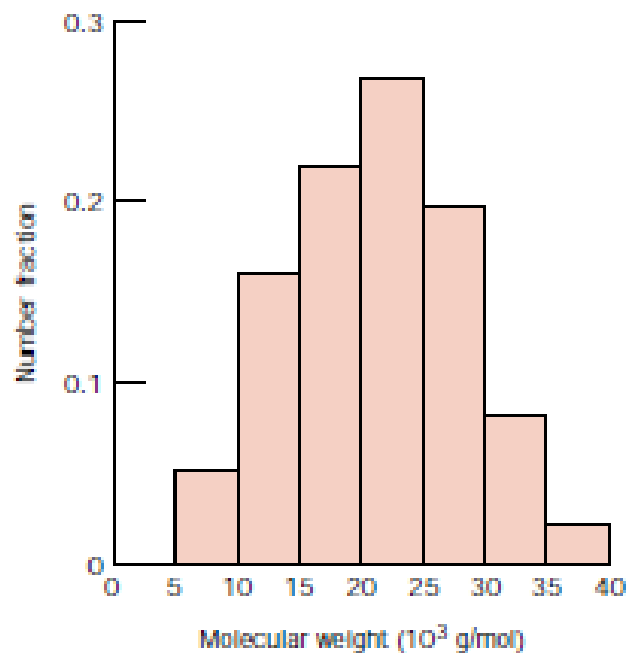
$$PD = M_w/M_n$$



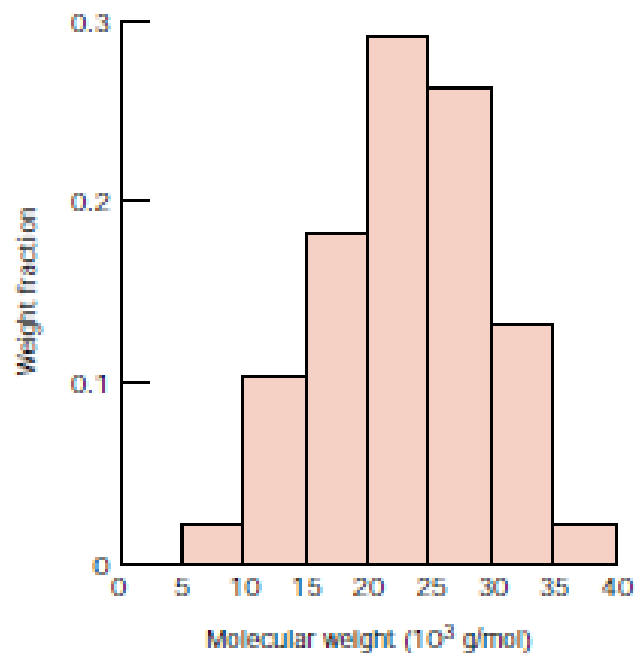
Massa molar a partir das frações em número e em massa.

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= \sum x_i M_i \\ \overline{M}_w &= \sum w_i M_i\end{aligned}$$

Onde, M_i é a massa molar média da faixa de tamanhos i , e x_i é a fração do número total de cadeias com esse tamanho e w_i é fração em peso das moléculas nesse intervalo de tamanho.

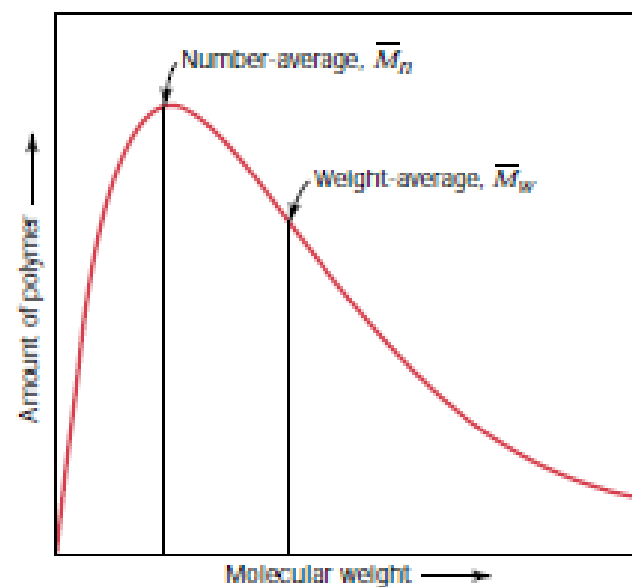


(a)



(b)

FIGURE 4.3 Hypothetical polymer molecule size distributions on the basis of (a) number and (b) weight fractions of molecules.



$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i$$

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i$$

Table 4.4a Data Used for Number-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (g/mol)</i>	x_i	$x_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.05	375
10,000–15,000	12,500	0.16	2000
15,000–20,000	17,500	0.22	3850
20,000–25,000	22,500	0.27	6075
25,000–30,000	27,500	0.20	5500
30,000–35,000	32,500	0.08	2600
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_n = 21,150$

Table 4.4b Data Used for Weight-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (g/mol)</i>	w_i	$w_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.02	150
10,000–15,000	12,500	0.10	1250
15,000–20,000	17,500	0.18	3150
20,000–25,000	22,500	0.29	6525
25,000–30,000	27,500	0.26	7150
30,000–35,000	32,500	0.13	4225
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_w = 23,200$

Métodos para a determinação da massa molar:

- **Massa molar média numérica, M_n ,**
Análise de grupos terminais, propriedades coligativas.
- **Massa molar média ponderal, M_w ,**
Espalhamento de luz
- **Massa molar média viscosimétrica,**
Viscosimetria capilar
- **Distribuição de massa molar e polidispersividade**
Cromatografia líquida de alta eficiência, GPC, HPSEC.