



Principais Métodos Experimentais para Determinação de Massas Molares



Propriedade dos Polímeros

- A característica mais importante dos polímeros é o seu tamanho molecular.
- Alta massa molar e a estrutura química são responsáveis pelas suas propriedades.
- Propriedades são afetadas por mudanças da massa molar de maneira assintótica.

Propriedade dos Polímeros

- O massa molar não é calculada como normalmente nos compostos orgânicos puros de PM (baixo).
- Polímeros não reticulados – agrupados em diversos tamanhos .

Propriedade dos Polímeros

Distribuição da Massa Molar – Polidispersos.

- Durante a polimerização há crescimento independente da cadeia polimérica.
- Num dado momento durante a propagação centro ativo se instabiliza → Terminação e cada cadeia apresenta diferentes tamanhos.
- Gera uma distribuição de massa molar (DMM).
- ***Precisamos de um método para determinar o massa molar.***
- Precisa ser feito através de uma distribuição.

Propriedade dos Polímeros

- Massa Molar Média é o que se determinar.
- O valor encontrado é função do método escolhido.

Isso quer dizer que: *determina-se uma série de massas molares.*

O que distingue polímeros de moléculas pequenas?

Por quê o comportamento é diferente?

A grande extensão das cadeias poliméricas, ou, indiretamente, sua massa molar elevada, leva a três efeitos:

- Entrelaçamento das cadeias
- Elevada resultante do somatório de forças intermoleculares.
- Longa escala de tempo em movimento.

Fenômenos Emergentes em Polímeros

O tamanho afeta as propriedades

- **Entrelaçamentos**

Moléculas pequenas não se entrelaçam, macromoléculas sim. O entrelaçamento permite transferir energia e movimento entre diferentes cadeias.

Somatório de Forças Intermoleculares

Forças de dispersão de London são muito pouco intensas, quando comparadas com pontes de Hidrogênio. Porém, quando centenas de milhares interações simultâneas do tipo London presentes, a força total de interação entre duas cadeias é muito elevada.

Escala de Tempo para o Movimento

Os meros têm seu movimento muito mais restrito na macromolécula do que quando separados entre si. A cadeia polimérica se move mais devagar que moléculas pequenas. O movimento de eventuais moléculas de solvente também é mais lento.

O que é massa molar?

Massa molar é a massa de um mol de moléculas.

Um mol é um conjunto de $6,02 \times 10^{23}$ moléculas.

No caso de polímeros, as moléculas não apresentam todas o mesmo tamanho, ou seja, em um mol de moléculas há uma distribuição de valores de massa.

Massa molar de um polímero corresponde a um valor médio de massa molar.

O que não é massa molar?

Massa molar não é a massa molecular.

Massa molar não é peso molecular.

- Massa não é peso.
- Molar não é molecular

Recomendação da IUPAC

Mudar as ocorrências de *Molecular Weight* para *Molar Mass*.

Polimerização & Massa Molar

Mecanismo versus Distribuição de Massa Molar

Polímeros apresentam uma distribuição de comprimento de cadeia → massa molar.

Dependendo de como a polimerização foi realizada esta distribuição pode ser estreita ou larga.

Polimerização & Massa Molar

Mecanismo versus Distribuição de Massa Molar

Exemplo:

Polimerização por condensação – formação de um poliéster
distribuição estreita de massa molar

Poli(tereftalato de etileno)

Polimerização via radicais livres pode produzir uma distribuição larga
de comprimentos de cadeia e massa molar

Poliolefinas

Controle da cinética de polimerização é extremamente importante
na obtenção da distribuição desejada de massa molar.

Variações nas condições afetam a massa molar obtida.

Fatores que afetam a massa molar após a polimerização

- Em determinadas condições a massa molar de um polímero pode sofrer aumento ou redução posterior à sua polimerização.

- Presença de impurezas reativas
- Radiação ultravioleta
- Ultrassom
- Stress mecânico
- Ação Química
- Enzimas
- Agentes bacteriológicos

Qual a razão de determinar a Massa Molar e porque ela é importante?

- Há uma série de propriedades que dependem da Massa Molar da amostra (de sua média e/ou distribuição).

Índice de Fluidez

Resistência à tensão

Ductibilidade

Força de adesão

Módulo elástico

Dureza

Resistência ao rasgamento

Resistência ao impacto

Tenacidade

Coefficiente de fricção

Tempo de cura

Tempo de relaxação de elastômero

Temperatura de amolecimento

Resistência ao Stress / crack

Qual a razão de determinar a Massa Molar e porque ela é importante?

Permite compreender o comportamento de macromoléculas em solução utilizando-se da relação entre dimensão e sua massa molar.

Não é simples determinar a forma de macromoléculas.

-Como definir “forma” para macromoléculas? Como descrever a forma de macromoléculas?

Não é fácil determinar o tamanho de um objeto tão flexível e móvel quanto as moléculas de polímero em solução.

-Como definir “dimensão” para macromoléculas? Como determinar os valores de dimensão.

A relação entre as dimensões e a massa molar informam sobre a forma das macromoléculas em uma amostra.

Qual a razão de determinar a Massa Molar e porque ela é importante?

- Questões relacionadas:

Difusão de macromoléculas em solução

Ligação de Proteínas a substratos

Ramificação de Poliolefinas

Lubrificação por óleos multi-viscosos

Doença de Alzheimer

Agregação de Macromoléculas

Cristalização de proteínas

Ligação de dendrímeros a metais

Polímeros contráteis (músculos artificiais)

Tipos de Massas Molares Médias

- As massas molares apresentam distribuição implica que o cálculo das massas molares é estatístico.
- Dependendo das considerações matemáticas envolvidas diferentes tipos de massa molar.

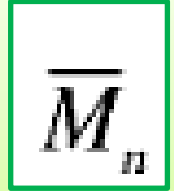
Massa molar numérica média

$$\overline{M}_n$$

- A massa molar de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias.
- Leva em conta mais fortemente o número de cadeia.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Massa molar numérica média



- Determinado desde que a massa em gramas da amostra polimérica seja conhecida, e o número de moléculas deste polímero polidisperso seja determinado.
- Métodos: análise de grupo terminal e medidas de propriedades coligativas fornecem o número por gramas do material.

Massa molar ponderal média

$$\overline{M}_w$$

- A massa das cadeias poliméricas é o mais importante.
- A massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Massa molar ponderal média

$$\overline{M}_w$$

- Valores são obtidos através de métodos que são mais sensíveis à presença de moléculas de tamanho maior.
- O método mais utilizado é baseado no espalhamento de luz.

Massa molar viscosimétrica média

$$\bar{M}_v$$

- Viscosidade de soluções diluídas é função do volume hidrodinâmico do soluto na solução (massa molar), quanto maior, mais viscosa a solução.
- Medidas da viscosidade de soluções poliméricas diluídas permitem o cálculo.

A constante (α) depende do polímero, do solvente e da temperatura.

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a$$

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

Massa molar Z – média

$$\overline{M}_z$$

- Quando o interesse é levar em conta a massa molar de cada fração.

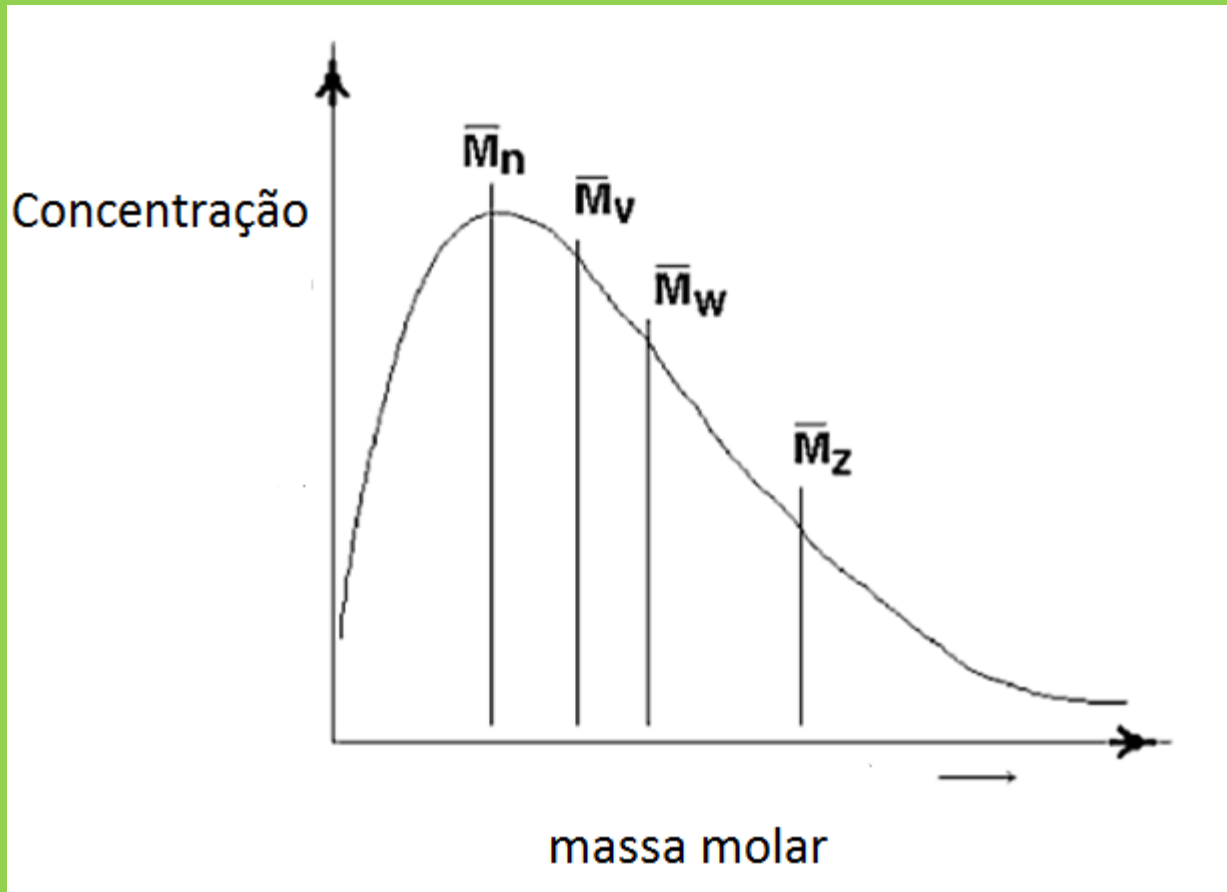
$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i (M_i)^3}{\sum N_i (M_i)^2}$$

Massa molar Z – média

$$\overline{M}_z$$

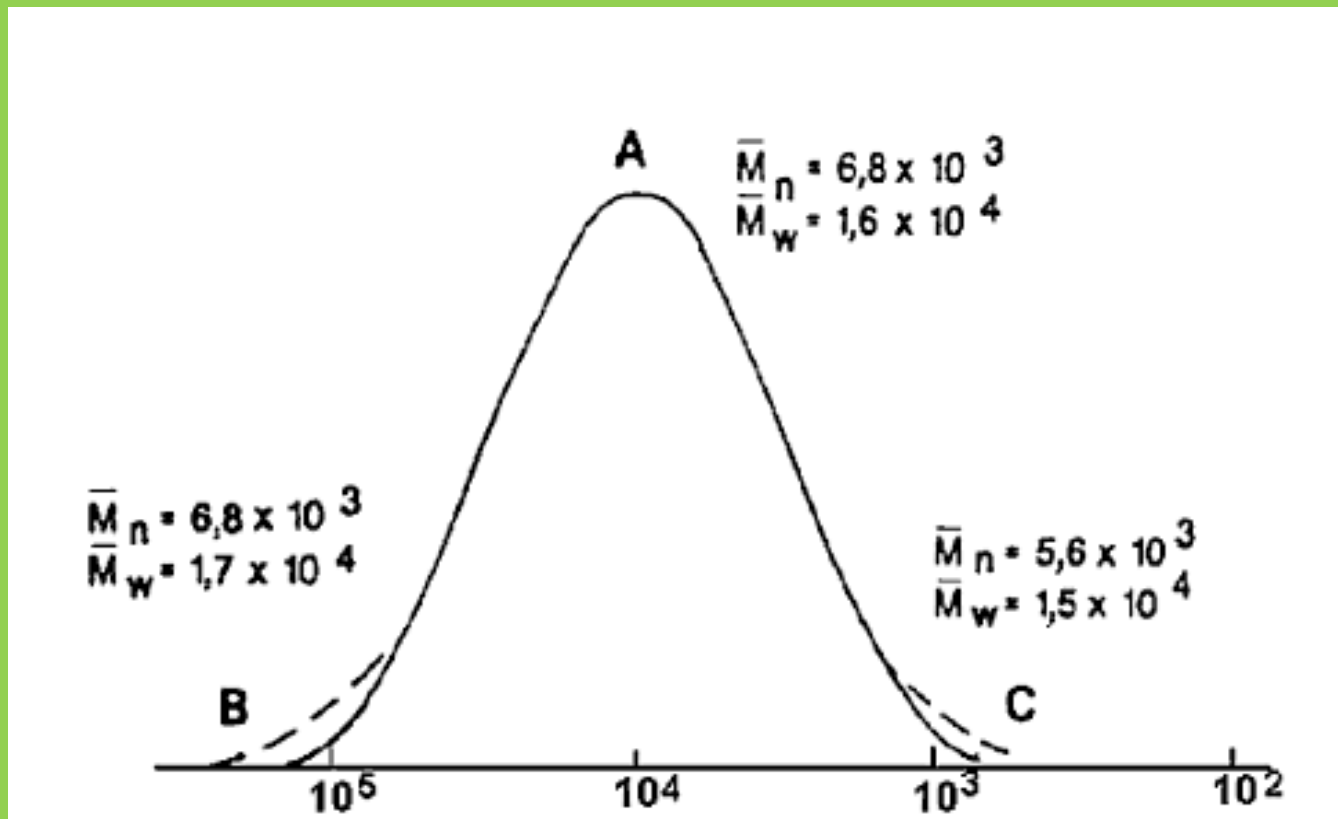
- O “fluxo frio” característica comum de borrachas sintéticas não vulcanizadas.
- Durante a estocagem de fardos de borracha elas podem deformar pela ação de seu peso devido as cadeias flexíveis e móveis.
- Adiciona-se pequena fração de cadeias de massa molar mais alta que vão ancorar o movimento e escoamento.
- Distribuição de massa molar bimodal, utiliza-se a massa molar Z.
- Sensível às frações de mais alta massa molar do que as demais.

Curva típica de distribuição de massa molar de uma amostra de polímero.



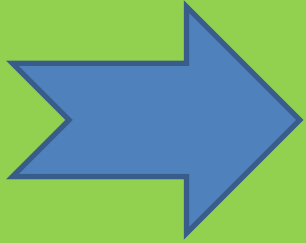
Moléculas de baixa massa molar influenciam nos valores \bar{M}_n

Moléculas de alta massa molar influenciam nos valores de \bar{M}_w



Efeito da adição de pequena quantidade de macromoléculas de baixo (C) ou alto (B) peso

Definidas as massas molares médias e conhecidos os métodos capazes de fornecer os valores correspondentes.



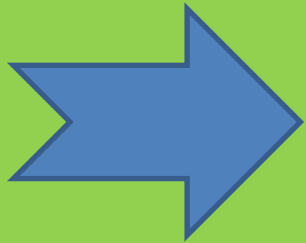
Escolher o método a ser empregado na caracterização da amostra.

Importante:

Em estudos que envolvam parâmetros cinéticos de polimerização é indicado a determinação de M_n .
Áreas mais aplicadas como reologia e propriedades mecânicas – M_n e M_w e da **extensão da distribuição da massa molar**.

Distribuição da massa molar - Polidispersão é determinada pela razão \bar{M}_w/\bar{M}_n

Amostras monodispersas os valores de \bar{M}_w e \bar{M}_n são praticamente idênticos – polidispersividade é igual a unidade.



Escolher o método instrumental a ser empregado distinguir:

Massa Molar – Absoluta ou Relativa

Absolutos – obtidos a partir de parâmetros físicos fundamentais.

Relativos – obtidos por comparação com uma amostra padrão de massa molar conhecida.

Massa Molar

Tipos e Métodos de Determinação Absolutos

É importante observar que estes valores médios podem ser obtidos por outros métodos físicos, sem a obtenção da curva de distribuição.

Massa Molar Numérica Média, \bar{M}_n

pode ser obtida por osmometria de membrana ou análise de grupos terminais (através de titulação ou NMR)

Massa Molar Ponderal Média, \bar{M}_w

pode ser obtida por espalhamento de luz

Massa Molar Média z e $z+1$, \bar{M}_z e \bar{M}_{z+1}

podem ser obtidos por ultracentrifugação

Resumo das Técnicas

Osmometria de Membrana

altura → massa molar

Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)

diferença de temperatura → massa molar

Viscosimetria

tempo → massa molar

Espalhamento de Luz Estático (SLS)

Intensidade de luz → massa molar

Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Coefficiente de difusão → massa molar

Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC - GPC)

Tempo ou volume de eluição → massa molar

Métodos utilizados para determinação da massa molar de polímeros

Método	A= Absoluto R= Relativo	Peso molecular
Análise de grupo terminal	A	\overline{M}_n
Ebulioscopia e crioscopia	A	\overline{M}_n
Pressão osmótica	A	\overline{M}_n
Osmometria de pressão de vapor	A*	\overline{M}_n
Espalhamento de luz	A	\overline{M}_w
Espalhamento de raios-X a baixo ângulo	A	\overline{M}_w
Ultracentrifugação	A	\overline{M}_w
Viscosidade	R	\overline{M}_v
Cromatografia de exclusão por tamanho	R	\overline{M}_n e \overline{M}_w

* Alguns autores consideram este método relativo.

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Massa Molar
Numérica Média

```
graph TD; A([Massa Molar Numérica Média]) --> B([Análise de Fins de Cadeia]); A --> C([Propriedades Coligativas]);
```

The diagram illustrates the experimental methods used to determine the average molar mass. At the top, a blue oval contains the text 'Massa Molar Numérica Média'. Two blue arrows point downwards from this oval to two other blue ovals. The left oval contains 'Análise de Fins de Cadeia' and the right oval contains 'Propriedades Coligativas'.

Análise de
Fins de
Cadeia

Propriedades
Coligativas

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

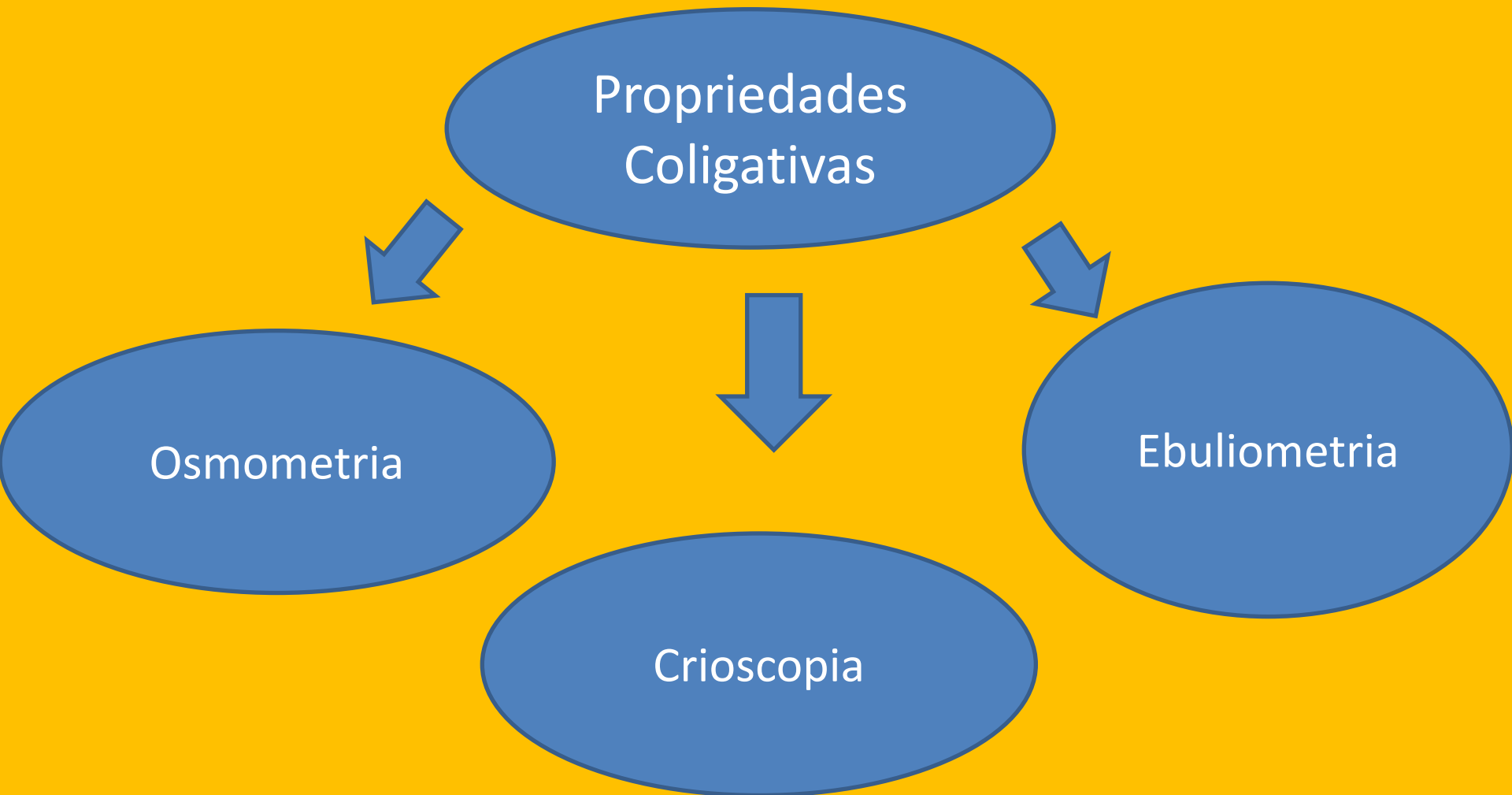
Análise de Fins
de Cadeia

```
graph TD; A([Análise de Fins de Cadeia]) --> B([Polímeros de Condensação]); A --> C([Polímeros de Adição]);
```

Polímeros de Condensação existem grupos funcionais não reagidos – detectável nas pontas.

Polímeros de Adição detectar fragmentos do iniciador ou insaturações finais.

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares



Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Osmometria

Solução é posta em contato com o solvente puro, através de uma membrana semi-permeável, há o aparecimento de uma força que tende a deslocar as moléculas do solvente para a solução – Diluição da solução – *Pressão Osmótica $f(T,c)$*

$$\frac{\pi}{RTc} = A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots$$

A – são os coeficientes de virial

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Osmometria

$$\frac{\pi}{RTc} = A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots$$



$$\left(\frac{\pi}{RTc}\right)_0 = A_1 = \frac{1}{M_n}$$

$$\left(\frac{\pi}{RTc}\right)_0 = A_1 \left[1 + \frac{A_2}{A_1} c + \frac{A_3}{A_1} c^2 + \dots \right] = \frac{1}{M_n} [1 + \Gamma * c + g\Gamma^2 * c^2 + \dots]$$

Γ - depende da interação polímero –solvente

$g = 0$ para solventes pobres

$g = 0,25$ bons solventes

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Osmometria

$$\left(\frac{\pi}{RTc}\right)_0 = A_1 \left[1 + \frac{A_2}{A_1} c + \frac{A_3}{A_1} c^2 + \dots \right] = \frac{1}{M_n} [1 + \Gamma * c + g\Gamma^2 * c^2 + \dots]$$

Desprezando os termos de ordem superior

$$\Rightarrow \frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M_n} \left(1 + \frac{\Gamma}{2} * c \right)^2$$

Válido para:

$$\frac{\pi}{c} \leq 3 \left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}$$

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Osmometria



$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M_n} \left(1 + \frac{\Gamma}{2} * c \right)^2$$

Gráficos de π/c como uma função devem produzir retas onde a interseção para $c=0$ fornece a massa molar numérica e a inclinação, o segundo coeficiente de virial (A_2)

Caso não seja uma reta leva-se em conta o terceiro coeficiente de virial – $(\pi/c)^2$ vs c

Quando T diminui (A_2) também diminui e aumenta a massa molar.

Na condição $\theta \rightarrow (A_2)$ é zero.

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Ebuliometria



Por meio desta técnica é medido o aumento da temperatura de ebulição ΔT_b de uma solução quando comparada com a do solvente puro.

Limite superior de detecção é 30.000 Daltons, formação de espuma que dificulta a medida.

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

Na qual:

ρ é a densidade do solvente

ΔH_v calor latente de vaporização do solvente

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Crioscopia



Por meio desta técnica é medido o abaixamento do ponto de congelamento da solução quando comparado ao solvente puro. Extrapolam-se para uma solução com concentração zero.

$$\left(\frac{\Delta T_f}{c}\right)_{c=0} = \frac{1}{M_n} * \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f}$$

Na qual:

ρ é a densidade do solvente

ΔH_v calor latente de fusão do solvente

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Massa Molar
Ponderal Média

```
graph TD; A([Massa Molar Ponderal Média]) --> B([Espalhamento de Luz]); A --> C([Ultracentrifugação]);
```

Espalhamento
de Luz

Ultracentrifugação

Principais Métodos Experimentais para a Determinação de Massas Molares

Massa Molar
Viscosimétrica
Média



Viscosimetria de
Soluções diluídas