

# DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE UM POLÍMERO POR VISCOSIMETRIA CAPILAR

## 1. OBJETIVOS.

Determinação da massa molecular média de polímeros através de medida de viscosidade.

## 2. INTRODUÇÃO.

As medidas de viscosidade relativa de diferentes soluções de polímero serão feitas com o viscosímetro de Ostwald. A viscosidade da solução  $\eta/\eta_0$  é dada por:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

onde

$\rho$  = densidade da solução.

$\rho_0$  = densidade do solvente

$t$  = tempo de queda da solução através do capilar.

$t_0$  = tempo de queda do solvente através do capilar.

Para soluções muito diluídas  $\rho = \rho_0$  e podemos utilizar a relação:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

Devido ao elevado peso molecular dos materiais poliméricos, os métodos usados de determinação da massa molecular (elevação do ponto de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento, abaixamento da pressão de vapor) não se aplicam e são necessários métodos especiais. O método de medida da viscosidade contido nesta experiência representa um dos mais simples que se conhece.

É possível obter informações sobre o tamanho e a forma das moléculas de altos polímeros, em solução, a partir de medidas viscosimétricas. O método é fundamentado na equação de Einstein, que relaciona a viscosidade de pequenas esferas rígidas com a fração volumétrica das esferas. Esta é dada por:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (2)$$

onde

$\eta$  é a viscosidade da solução

$\eta_0$  é a viscosidade do solvente

$\phi$  é o volume de esferas por unidade de volume da solução.

A equação (2) também pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\phi \quad \text{ou ainda} \quad \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2,5\phi = \eta_{sp} \quad (3)$$

A relação  $\eta/\eta_0$  é a viscosidade relativa da solução. O primeiro membro da equação (3),  $(\eta/\eta_0)-1$ , recebe o nome de **viscosidade específica**  $\eta_{sp}$ . A equação (3) é válida para esferas rígidas. Para soluções de altos polímeros o coeficiente de viscosidade é maior do que 2,5 ( em lugar de esferas rígidas as moléculas de soluto se apresentam enroladas ou distendidas). Staudinger, estudando essas soluções descobriu que  $\eta_{sp}$  era diretamente proporcional à massa molecular do polímero e propôs a equação:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM \quad (4)$$

onde

$K$  é uma constante para uma determinada classe de polímeros, num certo solvente e numa certa temperatura

$c$  é a concentração da solução em g de polímero em 100 mL de solução.

$M$  é a massa molecular do polímero.

Observou-se experimentalmente, que para muitas substâncias a relação  $\eta_{sp}/c$  varia com a concentração. Sendo assim o valor  $\eta_{sp}/c$  a ser utilizado na equação (4) deve ser obtido por extrapolação a diluição infinita. Este valor extrapolado recebe o nome de viscosidade intrínseca,  $[\eta]$  e corresponde a

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta / \eta_0}{c}$$

Na faixa de baixas concentrações o gráfico de  $\eta_{sp}/c$  em função de  $c$  dá uma reta e o gráfico de  $(1/c) \ln \eta/\eta_0$  em função de  $c$  quando extrapolado para  $c = 0$  apresenta concordância com o anterior. A construção de dois gráficos e a dupla extrapolação permitem determinar a viscosidade intrínseca, com alto grau de precisão.

A equação de Staudinger pode então ser escrita como:

$$[\eta] = KM \quad (5)$$

A equação (4) foi aprimorada por Mark para a seguinte relação:

$$[\eta] = KM^a \quad (6)$$

onde  $K$  está relacionado às características químicas do polímero e sua interação com o solvente, carga, etc, e  $a$  é uma constante que é função da conformação da cadeia em solução, variando desde 0,5 para polímeros na condição theta, isto é onde o volume da macromolécula não é perturbado pelo solvente, até 2 para moléculas poliméricas muito rígidas e organizadas. Em bons solventes as cadeias se expandem ( $a \approx 0,8$ ) e em maus solventes as cadeias se encolhem. Para a maioria dos polímeros flexíveis  $0,5 \leq a \leq 0,8$ . Para polímeros semi-flexíveis,  $a \geq 0,8$ . Portanto, as constantes  $a$  e  $K$  dependem da natureza do polímero, do solvente e da temperatura.

### 3. REAGENTES.

Água destilada e altos polímeros tais como polietilenoglicol (PEG) e poli(álcool vinílico) (Rhodoviol e Nowiol).

### 4. APARELHAGEM.

1 viscosímetro de Ostwald.

Soluções do polímero

Cronômetro.

### 5. PROCEDIMENTO.

**Calibração do viscosímetro.** Encher o viscosímetro com água destilada, até mais ou menos a metade do bulbo mais largo na lateral do viscosímetro. Se houver a formação de bolhas, as mesmas devem ser retiradas cuidadosamente. Com o auxílio de uma pró-pipeta, puxar o líquido no tubo capilar até acima da segunda marca. Tirar a pró-pipeta e deixar o líquido escoar, marcando o tempo de escoamento entre as duas marcas do capilar. Repetir o procedimento 5 vezes. Anote a temperatura ambiente e utilize o valor da viscosidade da água nesta temperatura como fator de calibração do viscosímetro.

**Medida da viscosidade dos polímeros.** Você encontrará à sua disposição diversas soluções de um alto polímero, com diferentes concentrações. Verifique qual é o soluto.

Repetir o procedimento utilizado para a água com as diferentes soluções de polímero. **Começar as medidas com a solução mais diluída e seguir na sequência até a mais concentrada.** Encher o viscosímetro até mais ou menos a metade do bulbo mais largo na lateral. Começar a leitura do tempo de escoamento da solução (variação da posição do menisco entre as duas marcas do capilar). Repetir a leitura 5 vezes.

## 6. TRATAMENTO DOS RESULTADOS.

Calcular a viscosidade relativa de cada solução usando a equação 6. Calcular  $\eta_{sp}$ . Traçar os gráficos de  $\eta_{sp}/c$  em função de  $c$  e de  $1/c \ln(\eta/\eta_0)$  em função de  $c$ . Use a dupla extrapolação para obter o valor mais exato possível de  $[\eta]$ . Calcular a massa molecular do polímero, utilizando as constantes tabeladas.

## 7. BIBLIOGRAFIA.

- a) K. Van Holde and R.A. Alberty, J. Chem. Educ., 26,151 (1949).
- b) F. Daniels et al., Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill, 6ª Ed., Cap. 13, ítem 44.
- c) Encyclopedia of Polymer Science, vol 17, p. 167, F.L. Marten.
- d) A. M. Halpern, G. C. McBane "Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook" 3. ed. W. H. Freeman and Co., 2006.
- e) American Polymer Standards Corporation. <http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>, acessado em 25/05/2015.