

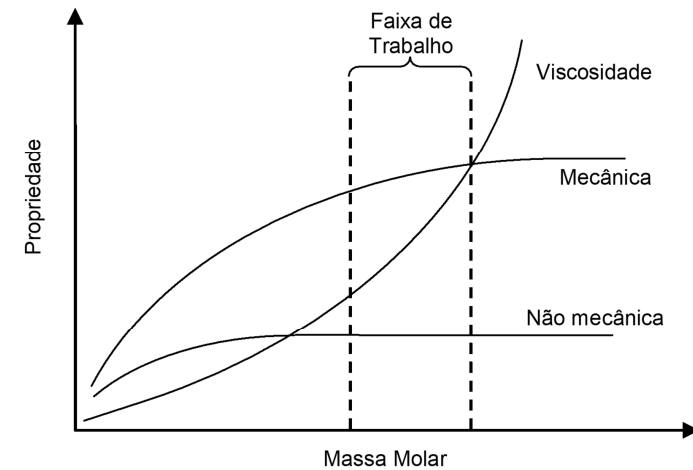
TÓPICOS ESPECIAIS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS – QUI510

Prof. Cláudio

MASSAS MOLARES E TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO

- Desde o século passado as pesquisas têm estabelecido inúmeras relações entre estrutura e propriedades para os materiais poliméricos, que permitem a previsão de suas propriedades físicas a partir de um conhecimento da estrutura química das unidades repetitivas e da massa molar do material.
- Todos os materiais poliméricos podem ser divididos em uma série de subclasses, que refletem seu método de síntese ou alguma característica particular do material.
- Utilizando essa classificação, é possível identificar rapidamente como o material responderá a fatores externos tais como mudança de temperatura, pressão, aplicação de uma tensão, impacto, etc.

Introdução



Para caracterizar completamente um material polimérico inicialmente deve-se responder algumas questões, tais como:

- 1) Qual é a estrutura química das unidades repetitivas que formam o polímero? O polímero possui uma estrutura geométrica/isomérica específica, um seqüência particular ou uma estrutura de cadeias ramificadas?
- 2) A amostra é de um termoplástico ou de um termorrígido?
- 3) Qual o comprimento médio das cadeias poliméricas presentes? Essas cadeias são do mesmo comprimento, ou há uma larga distribuição dos comprimentos presentes?
- 4) O sólido é um material cristalino ou amorfo?

Além disso, é preciso conhecer algumas propriedades físicas a fim de determinar se o polímero é adequado para uma aplicação em particular.

Tipos de Massas Molares Médias

a) Massa Molar Média Numérica

$$\overline{M}_n = \frac{\text{massa total da amostra}}{\text{número total de moléculas}} = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

b) Massa Molar Média Ponderada

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

c) Massa Molar Média Z

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

d) Massa Molar Média Viscosimétrica

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum M_i^{1+a} N_i}{\sum M_i N_i} \right)^{\frac{1}{a}}$$

Na equação para \overline{M}_v , a é uma constante que depende do sistema polímero-solvente e da temperatura. A relação entre a massa molar de um polímero com a viscosidade intrínseca de sua solução foi proposta por Mark-Houwink.

Equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da solução, a é a mesma constante da equação para a massa molar média viscosimétrica

Geralmente, o valor de a fica entre 0,5 e 1,0, e depende da conformação do polímero em solução. Para conformações do tipo novelo aleatório, obtido em condições Θ , a tem valores próximo de 0,5; conformações extendidas resultando em moléculas do tipo bastão fornecem valores em torno de 1,0.

Uma vez que geralmente a cai entre 0,6 e 0,8, \overline{M}_v sempre fica entre \overline{M}_n e \overline{M}_w , sendo que o valor de \overline{M}_v está freqüentemente mais próximo de \overline{M}_w do que de \overline{M}_n . O valor da constante K é tipicamente 1×10^{-4} dL/g, e outros valores podem ser encontrados no *Polymer Handbook*.

Como os valores de a e K refletem o *volume hidrodinâmico* e são sensíveis a variações na arquitetura do polímero, ramificações de cadeias longas irão diminuir os valores em comparação com um polímero equivalente de estrutura linear.

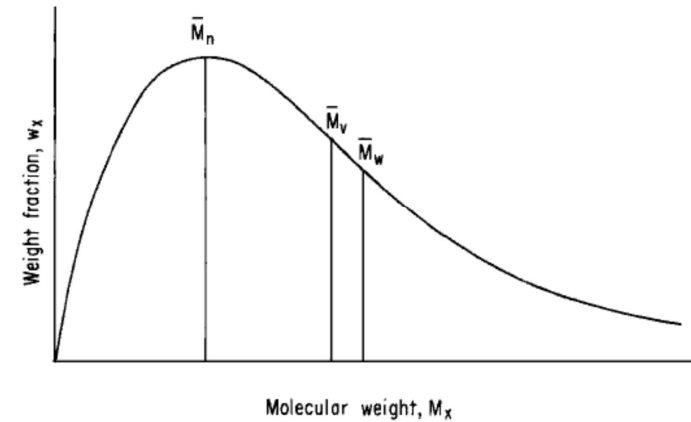
Curva de Distribuição de Massas Molares

Equação Geral
$$\bar{M} = \frac{\sum N_i M_i^{1+x}}{\sum N_i M_i^x}$$

Pelas definições apresentadas anteriormente percebe-se que:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$$

Essas diferentes massas molares podem ser representadas em uma forma gráfica, chamada distribuição de massas molares.



A largura dessa distribuição pode ser indicada pela razão M_w/M_n , chamada de **dispersidade** e indicada pelo símbolo \mathcal{D} . Obviamente, a dispersidade é sempre maior que a unidade, a não ser que todas as moléculas de uma dada amostra tenham a mesma massa molar.

Nesse caso, $M_w = M_n$ e a dispersidade será igual a 1, quando então se diz que o polímero é monodisperso. Embora poucas macromoléculas, tais como enzimas e ácidos nucleicos, tenham estruturas muito específicas e por isso sejam monodispersas, a maioria dos polímeros sintéticos apresentam uma distribuição de massas molares e constituem sistemas não uniformes.

Tipo de polímero	M_w/M_n
vivos (preparado por polimerização aniônica)	1,01 a 1,05
de condensação	2
de adição	2 a 5
de coordenação	8 a 30
ramificados	10 a 50

Técnicas de Determinação de Massas Molares

Existem diversas técnicas para determinação de massas molares e os valores obtidos dependem muito do método utilizado. Métodos baseados na análise de grupos terminais ou em propriedades coligativas fornecem valores de *massas molares médias numéricas*, M_n , porque cada molécula contribui igualmente independentemente de sua massa.

Por outro lado, técnicas como espalhamento de luz e ultracentrifugação são baseadas na polarizabilidade ou na massa das espécies presentes. Quanto maior a massa, maior a contribuição para a medida; por isso esses métodos fornecem valores de *massas molares médias ponderais*, M_w .

O método mais conveniente para se determinar massas molares de forma rotineira consiste em medir a viscosidade de soluções poliméricas, mas esse não é um método absoluto e só pode ser usado em combinação com uma das técnicas para medida de massas molares absolutas. Massa molar absoluta é aquela que pode ser medida experimentalmente e que pode ser relacionada, através de equações básicas, ao(s) parâmetro(s) medido(s).

São exemplos as técnicas baseadas em propriedades coligativas, espalhamento de luz, e ultracentrifugação. As técnicas de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e viscosimetria demandam calibração com polímeros de massa molar conhecida, determinada a partir de um método para massa molar absoluta.

Método	Absoluto ou Relativo	Média Determinada	Faixa de M_x aplicável	Características
Ebuliometria	A	M_n	até 40.000	Baixa sensibilidade
Crioscopia	A	M_n	até 50.000	Amostras pequenas, rápido
Osmometria de membrana	A	M_n	5000 a 10^6	Requer membranas adequadas
Osmometria em fase de vapor	R	M_n	$< 3 \times 10^4$	Requer padrões adequados para uma calibração confiável.
Análise de grupo terminal	A	M_n	10^2 a 3×10^4	Baixa sensibilidade para massas molares mais elevadas
Espalhamento de luz	A	M_w	3×10^4 a 10^7	Baixa sensibilidade para massas molares mais baixas
Ultracentrifugação	A	M_n/M_w	2×10^2 a 10^7	Amostras pequenas, consome tempo, técnica difícil.
Viscosimetria	R	M_v	10^2 a 10^7	Rápida, baixo custo, amostras pequenas
SEC/GPC	R	M_n/M_w	10^2 a 10^7	Popular, amostras pequenas, requer amostras de calibração.
MALDI-TOF	A	M_n	10 a 10^7	Sensibilidade varia com a massa molar

Exercícios

- Qual (quais) dos seguintes polímeros é (são) polidisperso(s)? (a) caseína, (b) poliestireno comercial, (c) cêra de parafina, (d) celulose, (e) *Hevea brasiliensis*?
- Se M_n para uma amostra de PEAD vale 1.400.000, quanto vale o grau de polimerização?
- Coloque em ordem crescente: M_z , M_n , M_w , M_v .
- Qual (quais) das seguintes técnicas fornece(m) medidas absolutas de massa molar de polímeros: (a) viscosimetria, (b) criometria, (c) osmometria, (d) espalhamento de luz, (e) GPC?
- Qual (quais) das seguintes técnicas fornece(m) medidas de massa molar média numérica, M_n : (a) viscosimetria, (b) espalhamento de luz, (c) ultracentrifugação, (d) osmometria, (e) ebuliometria, (f) criometria?

- 6) Que tipo de massa molar média é baseada nas propriedades coligativas?
- 7) Calcule M_n e M_w para uma amostra de oligômeros de propileno consistindo de 5 mol de pentâmero e 10 mol de hexâmero.
- 8) Quais são os valores de M_n e M_w para uma mistura consistindo de 5 moléculas, com os seguintes pesos moleculares: $1,25 \times 10^6$, $1,35 \times 10^6$, $1,50 \times 10^6$, $1,75 \times 10^6$, $2,00 \times 10^6$?
- 9) Calcule M_n , M_w e a dispersidade para uma amostra de polímero hipotético que contém quantidades equimolares do polímero com pesos moleculares 30.000, 60.000 e 90.000.
- 10) Calcule M_n , M_w e a dispersidade para uma amostra de polímero hipotético que contém quantidades de mesma massa do polímero com pesos moleculares 30.000, 60.000 e 90.000.

- 11) Três misturas foram preparadas utilizando-se três amostras de poliestireno monodisperso (de massas molares 10.000, 30.000 e 100.000 g/mol), conforme indicado a seguir:

Mistura I: número de moléculas iguais de cada amostra
Mistura II: massas iguais de cada amostra
Mistura III: proporção em massa de 0.145:0.855 das amostras com massa molar 10.000 e 100.000 g/mol.

Para cada uma das misturas, calcule M_n e M_w e comente sobre o significado de M_w/M_n .

- 12) Três amostras de polímeros são misturadas sem que ocorra reação entre elas. Calcule M_n e M_w para a **mistura**.

Amostra	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	Massa na mistura (g)
A	1,2	4,5	200
B	5,6	8,9	200
C	10,0	10,0	100