

# Ciência dos Materiais A

Ana Rita C. Duarte  
aduarte@fct.unl.pt

A massa molecular de um polímero associado à sua estrutura química é o parâmetro que governa as suas propriedades e consequentemente as aplicações desse material.

### Massa molecular de uma cadeia molecular ou macromolécula

$$M = M_0 x$$

$M_0$  = massa molecular do monómero (unidade repetitiva)

$x$  = grau de polimerização

$$M = N M_0$$

$N$  = nº de cadeias moleculares/monómeros

## Massa molecular média numérica

Considera o número de moléculas de cada tamanho  $M_i$

$$\overline{x_n} = \frac{n^\circ \text{ unidades de monómero}}{n^\circ \text{ de macromoléculas}} = \frac{\sum x_i N_i}{\sum N_i}$$

Grau médio de polimerização em **número**

$$\overline{M_n} = M_0 \overline{x_n} = \frac{\sum M_0 x_i N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

Sensível à concentração das espécies de baixo PM

$M_0$  = massa molecular do monómero (unidade repetitiva)

N – número de cadeias moleculares

## Massa molecular média ponderal

Considera a massa de cada grupo de moléculas de massa  $M_i$

$$\overline{M}_w = M_0 \overline{x}_w = \sum M_0 x_i \frac{w_i}{\sum w_i} = \sum M_i \left( \frac{w_i}{\sum w_i} \right) = \sum M_i \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i}$$

Grau médio de polimerização em **peso**

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

Sensível à concentração das espécies de alto PM

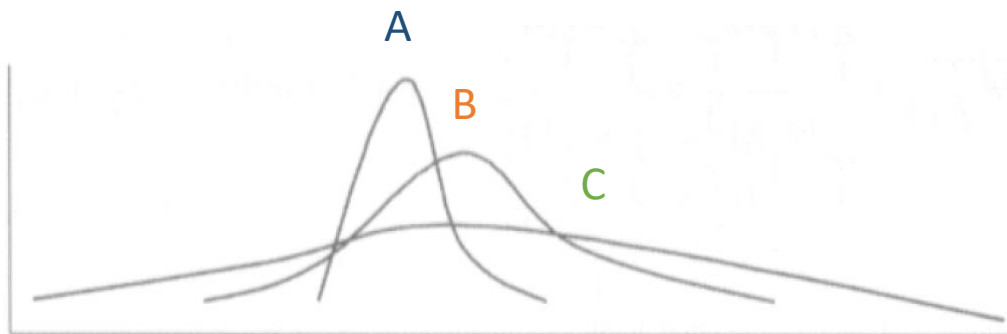
Conhecendo os valores de  $M_n$  e de  $M_w$  para uma amostra de polímero, esses números por si só não trazem muitas informações acerca da polidispersividade do polímero!

$$\alpha = \frac{M_w}{M_n}$$

### **Índice de polidispersividade**

A razão entre  $M_w$  e  $M_n$  é então uma medida da largura de distribuição, ou seja quanto mais afastado de 1 mais larga é a distribuição de peso molecular ou mais heterogéneo é o polímero.

## Índice de polidispersividade



Curva de distribuição de pesos moleculares

$$\alpha A < \alpha B < \alpha C$$

Calcular o  $M_n$  e  $M_w$  médios e o índice de polidispersividade de um polímero que apresenta o seguinte resultado de fraccionamento:

Fracção	$W_i$ (g)	$M_i$ (g/mol)
1	1000	1000
2	1000	1000000

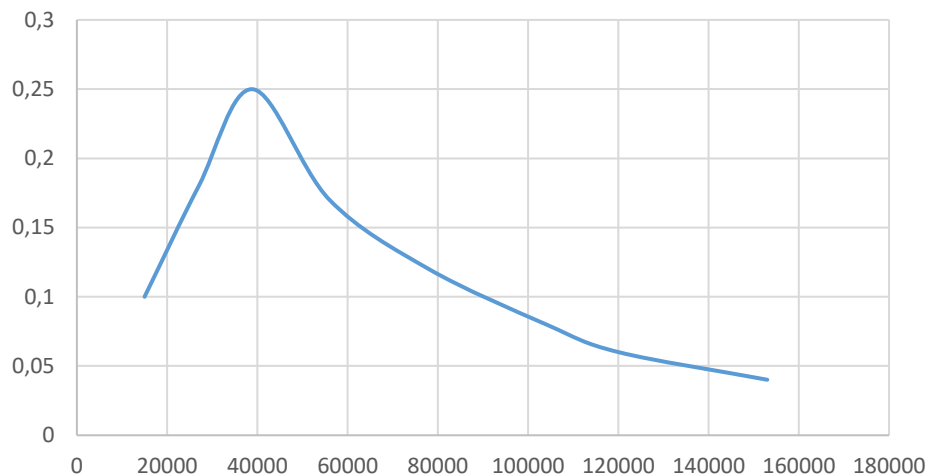
$M_n$       2,00E+03  
 $M_w$       5,01E+05  
 $\alpha$         2,51E+02



Represente a curva de distribuição de pesos moleculares. Calcule o  $M_n$  e  $M_w$  médios e o índice de polidispersividade do poliestireno constituído pelas seguintes fracções:

Fracção	$W_i$ (g)	$M_i$ (g/mol)
1	0,10	15000
2	0,18	27000
3	0,25	39000
4	0,17	56000
5	0,12	78000
6	0,08	104000
7	0,06	120000
8	0,04	153000

Curva de distribuição de pesos moleculares

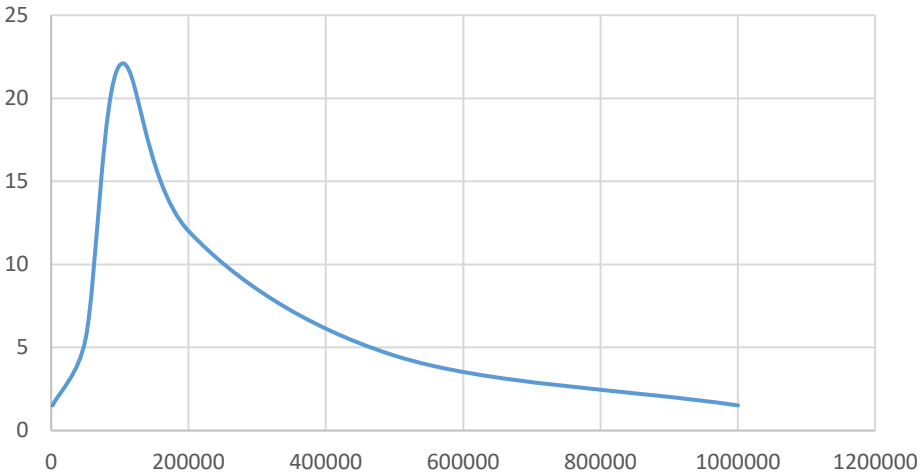


Mn	38687,06	g/mol
Mw	56630	g/mol
$\alpha$	1,46	

Represente a curva de distribuição de pesos moleculares. Calcule o  $M_n$  e  $M_w$  médios e o índice de polidispersividade do polímero constituído pelas seguintes fracções:

Fracção	$W_i$ (g)	$M_i$ (g/mol)
1	1,5	2000
2	5,5	50000
3	22	100000
4	12	200000
5	4,5	500000
6	1,5	1000000

Curva de distribuição de pesos moleculares



Mn	40851,8	g/mol
Mw	183574,5	g/mol
$\alpha$	4,49	

## Métodos absolutos

Massa molar média numérica

- ❖ Análise de grupos terminais
- ❖ Elevação ebulioscópica / Depressão crioscópica
- ❖ Pressão osmótica
- ❖ Abaixamento da pressão de vapor

Massa molar média ponderal

- ❖ Difracção de luz
- ❖ Difracção de neutrões
- ❖ Ultracentrifugação

## Métodos relativos

- ❖ Viscosimetria
- ❖ Cromatografia de exclusão de tamanho

Baseiam-se na medição de propriedades coligativas

Propriedades que são apenas função do número de moléculas  
e não da sua natureza

### Métodos absolutos

Baseiam-se na medição de propriedades coligativas  
Propriedades que são apenas função do número de moléculas  
e não da sua natureza

#### Restrições

As variações são muito pequenas;

As variações diminuem com o aumento de concentração;

Eficientes para polímeros com massa molar de até 30.000;

Aditivos alteram a medida de propriedades

### Métodos absolutos

Elevação do ponto de ebulição (Ebulioscopia)  
Abaixamento do ponto de congelamento (Crioscopia)

$$\Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot m_{soluta}$$

$$\Delta T_{fus} = -k_f \cdot m_{soluta}$$

$$m_{soluta} = \frac{n_{soluta}}{w_{solvente}} \text{ e } MM_{soluta} = \frac{w_{soluta}}{n_{soluta}}$$

Onde:

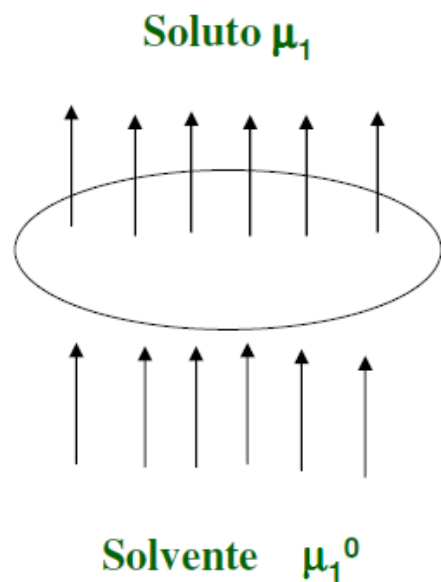
$K_{eb}$  = constante ebulioscópica do solvente

$K_{fus}$  = constante crioscópica do solvente

$m$  = molalidade

Pressão osmótica

É a redução de pressão necessária para equilibrar (igualar) o potencial químico dos dois lados da membrana



Há fluxo através da membrana

$$\mu_1^0 > \mu_1$$

$$\pi/c = RT/M_n + Bc$$



Pressão osmótica

Variação da Pressão Osmótica com a Concentração de Soluta  
(em solução diluída)

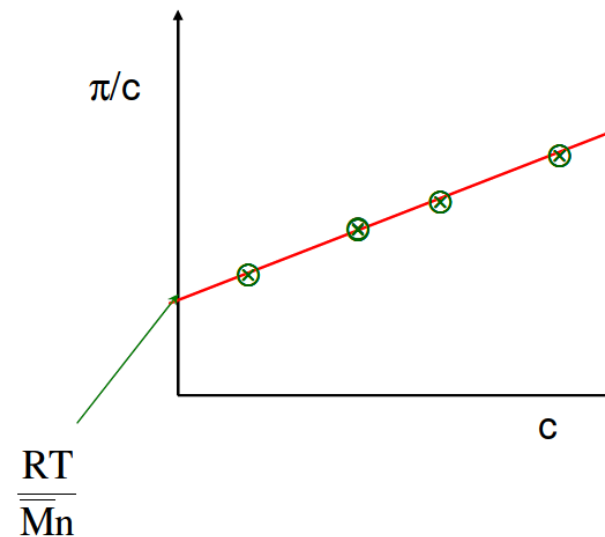
$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc + Cc^2 + \dots$$

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc$$

$$\frac{RT}{M_n}$$

1º Coeficiente de virial

Osmometria de membrana



$M_n$  é obtido para uma solução diluída quando  $c$  tende para zero

A medida experimental da massa molar de um polímero pode ser feita por osmometria, técnica que envolve a determinação da pressão osmótica ( $\pi$ ) de uma solução com uma massa conhecida de soluto.

Determine a massa molar de uma amostra de 3,20 g de polietileno (PE) dissolvida num solvente adequado, que em 100 mL de solução apresenta pressão osmótica de  $1,64 \times 10^{-2}$  atm a 27 °C.

### Viscosimetria

#### Métodos relativos

A viscosidade depende da massa molar e da interação entre os segmentos da cadeia polimérica e as moléculas do solvente

- Quanto maior esta interação, maior (ou mais inchado) será o novelo polimérico
- Neste caso, maior será a resistência ao fluxo (viscosidade)

### Viscosimetria

#### Métodos relativos

Para medir a massa molar de um polímero, faz-se a medida de viscosidade relativa para soluções diluídas em várias concentrações

#### Lei de Newton

$$\sigma = \eta \gamma$$

$\eta$  – viscosidade dinâmica ou absoluta

#### Unidades

**Poise (P)** – viscosidade apresentada por um material que para uma tensão de corte de 1 dyne.cm<sup>-2</sup> apresenta uma velocidade de corte de 1 s<sup>-1</sup> (unidade do Sistema Métrico)

**Centipoise (cP)** = 100 Poise

**Pa.s** – Pascal.segundo = kg.m<sup>-1</sup>.s 1Pa.s = 10 Poise (unidade do Sistema Internacional)

**Stoke (St)** – unidade de viscosidade cinemática = m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

## Viscosimetria

### Definições de viscosidade em solução

Medida a partir da razão do tempo de escoamento da solução em relação ao tempo de escoamento do solvente

Viscosidade	Definição matemática
Absoluta ( $\eta$ )	$\frac{\dot{\gamma}}{\sigma}$
Específica ( $\eta_{\text{esp}}$ )	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$
Reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ )	$\eta_{\text{esp}} \frac{1}{c}$
Intrínseca ( $[\eta]$ )	$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$

$\dot{\gamma}$  - velocidade de deformação

$\sigma$  - tensão aplicada

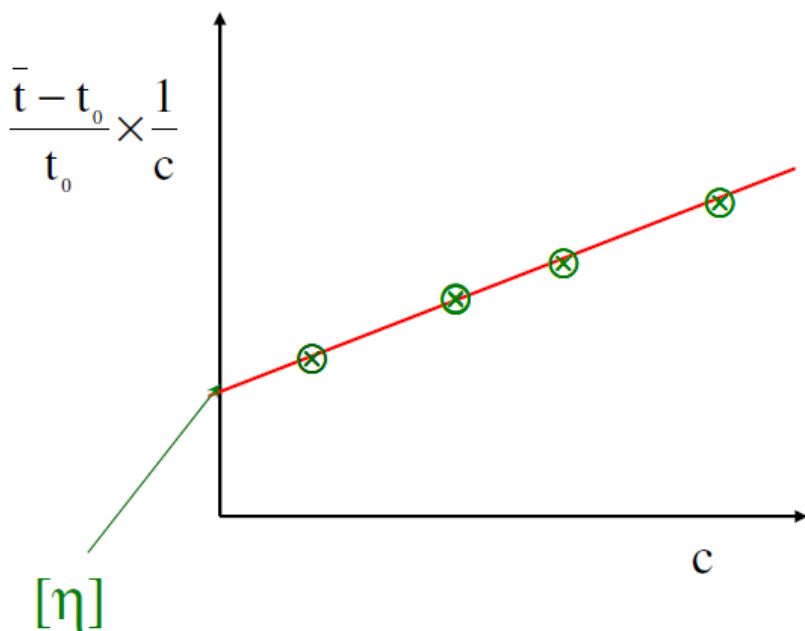
$\eta_0$  - viscosidade do solvente puro

$\eta$  - viscosidade da solução polimérica

## Definições de viscosidade em solução

## Viscosimetria capilar

### Equação de Huggins (1942)



### Viscosidade intrínseca

$$\eta_{esp} \frac{1}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Viscosimetria capilar

Determinação de  $M_n$  a partir de viscosimetria capilar

Equação de Mark-Houwink-Sakurada

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

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln \overline{M}_n$$

(K, a) – Constantes de Mark-Houwink - Válidas para pares polímero/solvente a uma dada T

$0 < a < 1$  Relacionado com o tipo conformacional do polímero em solução

$a = 0,5 \Rightarrow$  Solvente  $\theta$

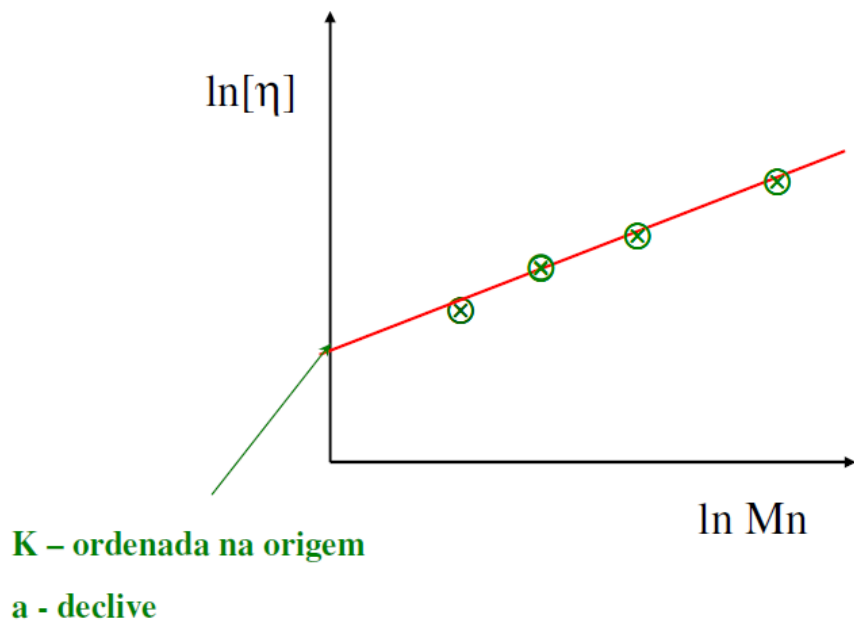
$a \sim 0.5$  - comportamento em hélice

$a \sim 1$  comportamento em bastonete

K Relacionado com a geometria local da cadeia

### Determinação de $M_n$ a partir de viscosimetria capilar

#### Determinação das Constantes de Mark-Houwink



É necessário ter várias amostras do mesmo polímero de peso molecular diferente e determinado por um método absoluto



Calcule a massa molar viscosimétrica média a partir dos dados experimentais apresentados na tabela abaixo:

- Polímero: PMMA
- Solvente: tolueno/metanol 5/9 v/v
- $T = 26,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Dados:

$$K = 55,9 \times 10^{-3}$$

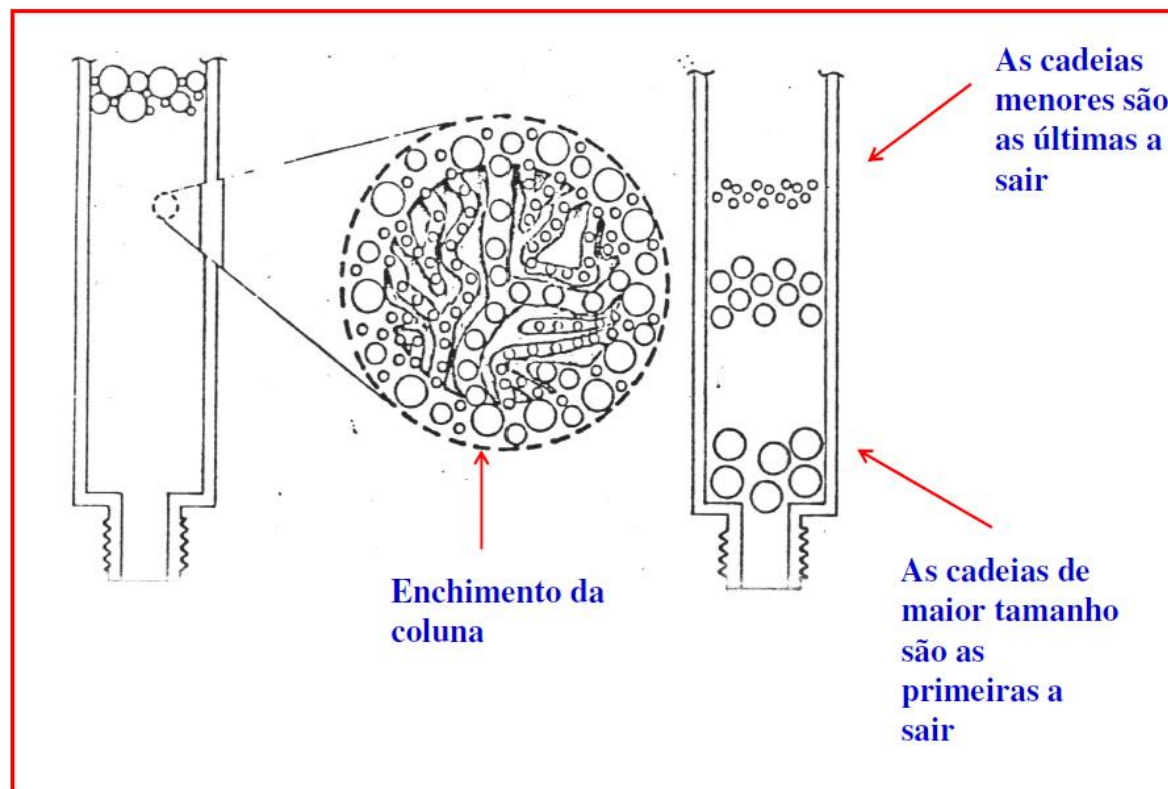
$$a=0,5$$

Concentração (g/100mL)	t (s)	$\eta_{\text{esp}}$	$\eta_{\text{red}}$
0,05	102,7		
0,1	105		
0,25	110		
0,5	118		
*solvente puro	100,5		

## Cromatografia Líquida de Exclusão Molecular - GPC/SEC

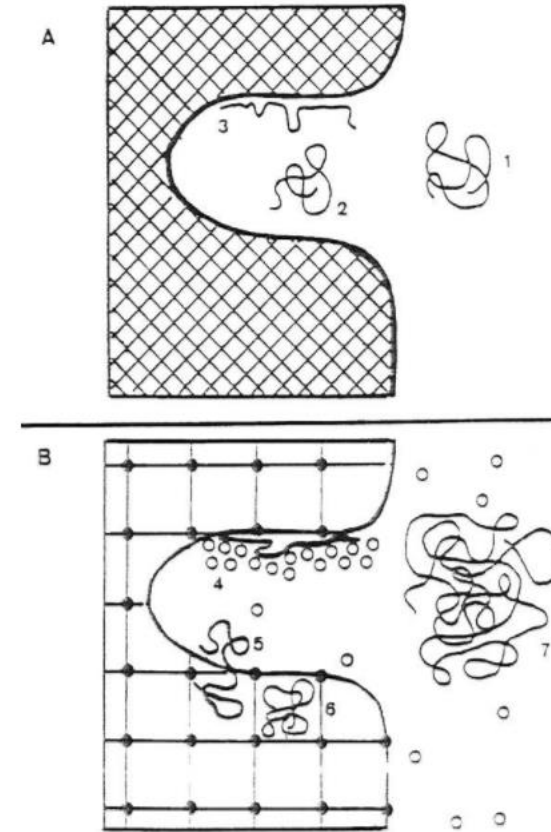
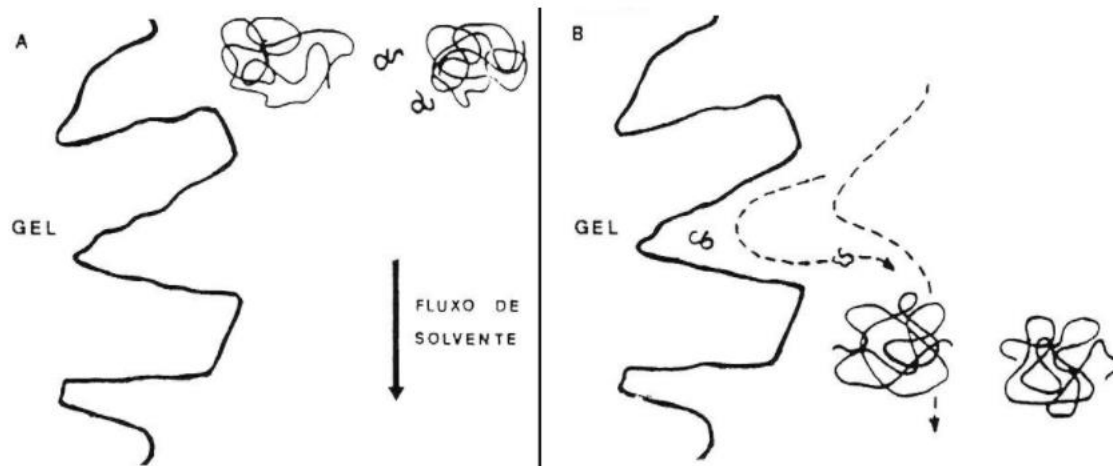
Durante o fluxo de um determinado solvente, cadeias de tamanhos diferentes percorrem caminhos diferentes ao longo da coluna de GPC

Princípio: **separação física das cadeias constituintes do polímero nos seus diferentes tamanhos**

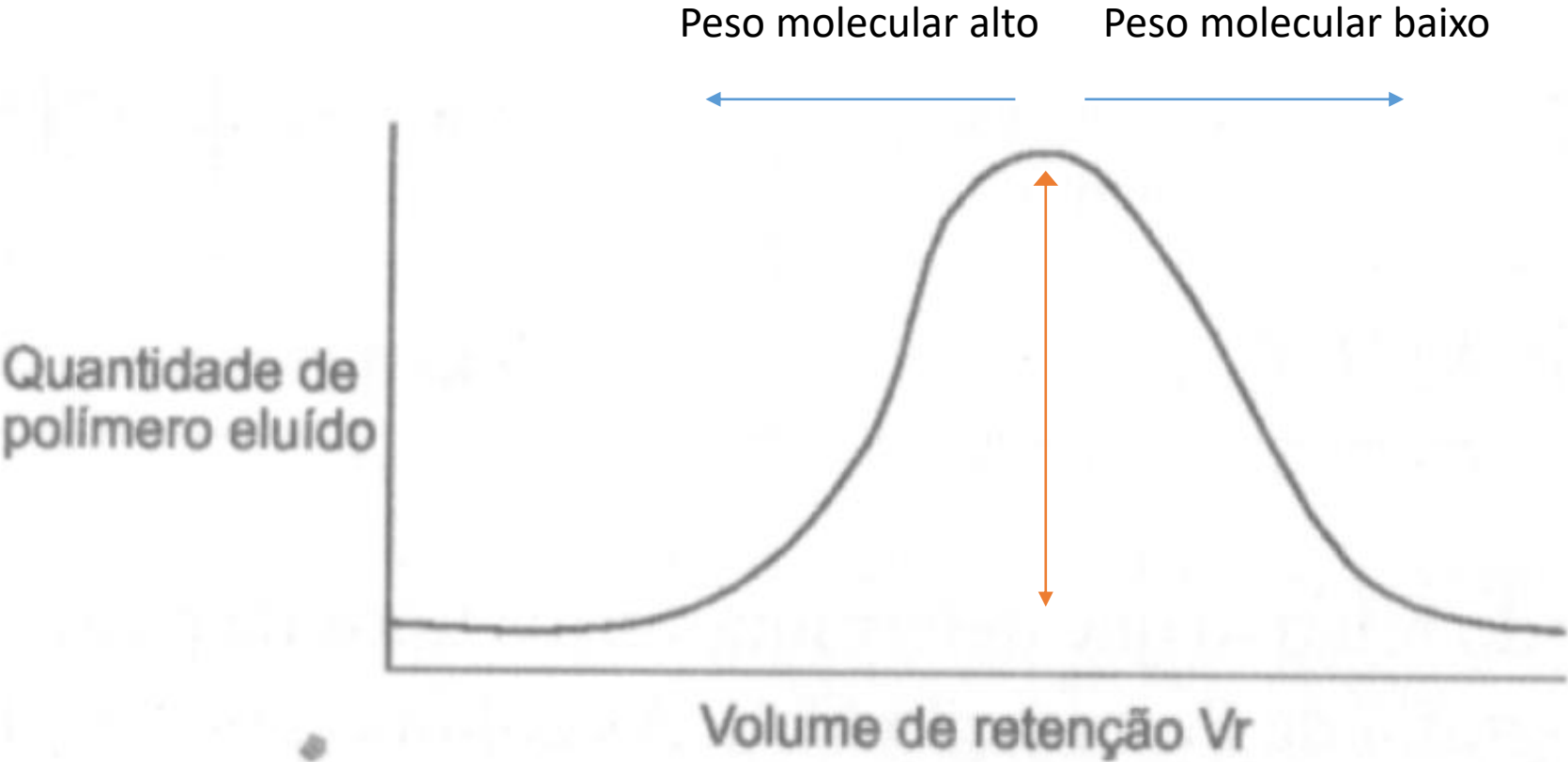


Cadeias pequenas: percurso longo entre partículas e através dos poros

Cadeias grandes: percurso curto uma vez que são excluídas dos poros mais pequenos



Cromatograma



Calibração é realizada com **padrões monodispersos - ( $M_w/M_n = 1$ )**  
(geralmente de PS)

**Calibração Universal** – curva realizada com padrões monodispersos diferentes do polímero em análise e corrigida para o polímero em análise com as constantes de Mark-Houwink de ambos os polímeros no solvente usado

$$\log M_2 = \frac{1}{1 + a_2} \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{1 + a_1}{1 + a_2} \log M_1$$

$M_1$  – peso molecular médio do padrão de PS

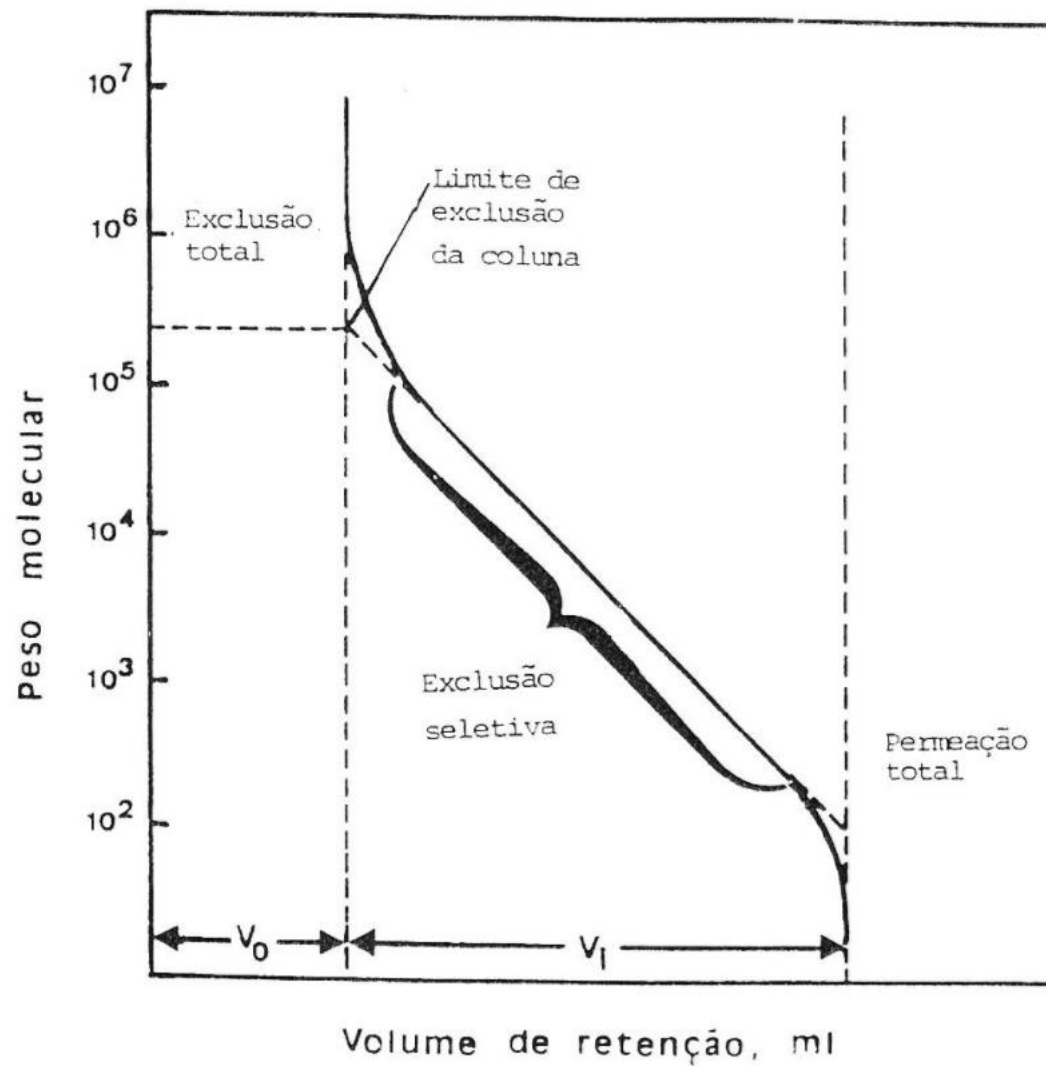
$M_2$  – peso molecular médio do polímero em análise

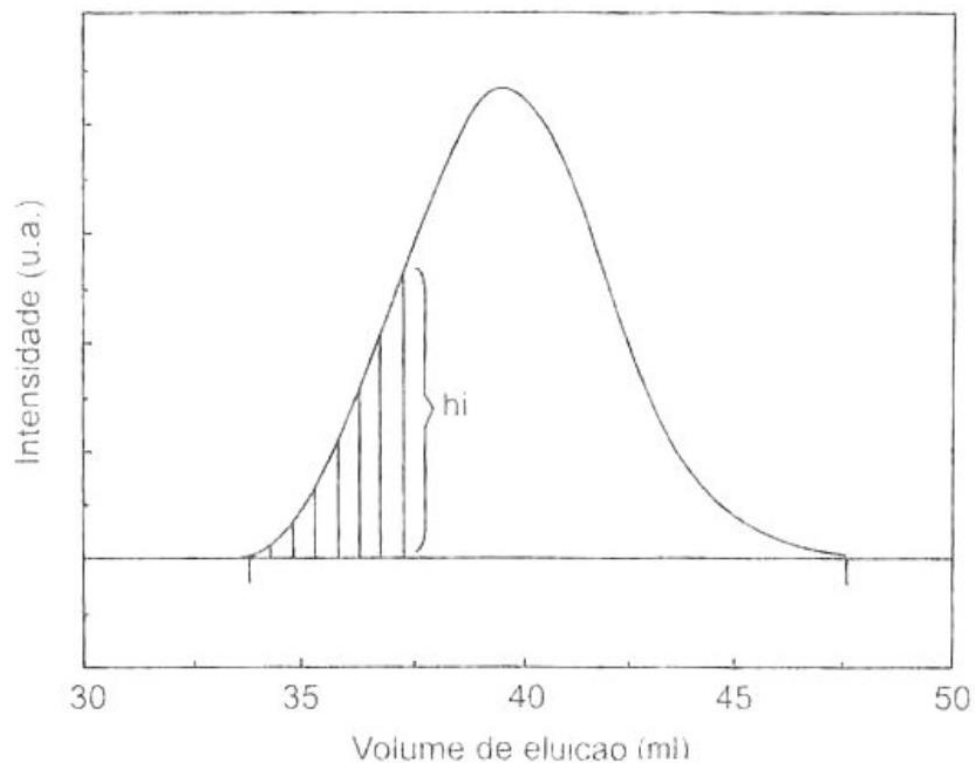
$(a_1, K_1)$  – constantes de Mark-Houwink do par PS/solvente a uma temperatura T

$(a_2, K_2)$  – constantes de Mark-Houwink do par polímero em análise/solvente a uma temperatura T

## Curva de calibração

A cada volume de retenção conseguimos fazer corresponder um determinado peso molecular





$$\overline{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum (h_i / M_i)}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum (h_i M_i)}{\sum h_i}$$

Distribuição de Pesos Moleculares: o cálculo da DPM é feito através da integração da área sobre a curva do gráfico de intensidade.

Cálculo das massas médias  $M_n$  e  $M_w$  e polidispersividade a partir dos seguintes dados experimentais:

i	Vol eluição (ml)	$M_i (10^4)$	$h_i$ (mm ou V)
1	33,8	6,65	0
2	34,3	6,55	0,2
3	34,8	6,45	0,6
4	35,3	6,35	1,3
5	35,8	6,25	2,3