

DETERMINAÇÃO DE PESO MOLECULAR E EFEITO POLIELETROLÍTICO POR VISCOSIMETRIA

Luciano da Silva^{1,2*}, Thauan Gomes^{1*}, Alexandre C. Madeira¹, Joana G. Meller¹, Roberto Benavides C.^{1#}, Márcio A. Fiori¹, Marcos M. da S. Paula¹.

¹ Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC – Laboratório de Sínteses de Complexos Multifuncionais (Lasicom), Criciúma-SC- luciano.silva@unesc.net ; thauangomes@bol.com.br

² Universidade do Vale do Itajaí – UNIVALI – Laboratório de pesquisas em energia (Lapen), São José –SC

[#] Licença Sabática – Centro de Investigação em Química Aplicada – CIQA - México

Amostras de poliestireno e poli- $\{\text{estireno-co-ácido acrílico}\}$ foram avaliadas por viscosimetria para a determinação do peso molecular viscosimétrico médio (M_v). Os valores de 186.000 e 79.600g.mol⁻¹ foram obtidos para uma amostra de poliestireno comercial e para o poliestireno sintetizado em nosso grupo de pesquisa, respectivamente. O comportamento polieletrólítico do poli- $\{\text{estireno-co-ácido acrílico}\}$ foi observado na tendência da curva concentração *versus* viscosidade reduzida. A técnica de viscosimetria foi estabelecida com êxito em nosso grupo de pesquisa.

Palavras-chave: *Viscosimetria, peso molecular, polieletrólito, poliestireno, ácido acrílico.*

Determination of molecular weigh and polyelectrolyte effect by viscometric technique

Samples of polystyrene and poly- $\{\text{styrene-co-acrylic acid}\}$ were evaluated by viscometry for evaluating their viscometric average molecular weight (M_v). The values of 186.000 and 79.600g.mol⁻¹ were obtained for the samples of commercial polystyrene and polystyrene synthesized our research group, respectively. The polyelectrolytic behavior of poly- $\{\text{styrene-co-acrylic acid}\}$ was observed when following the trend of reduced viscosity *versus* concentration curve. The technique of viscometry was successfully established in our research group.

Keywords: *Viscometry, molecular weight, polyelectrolyte, polystyrene, acrylic acid.*

Introdução

Estudos de sínteses de resinas, em especial para a preparação de membranas poliméricas, devem ter como base a caracterização do polímero sintetizado, especificamente o peso molecular, já que este influencia substancialmente nas propriedades físico-químicas finais do material obtido. Nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à síntese de materiais poliméricos, em especial para aplicação em membranas para células a combustível, além de dispositivos sensores e nanocompósitos poliméricos, conforme reportado recentemente¹⁻³. Para aplicação em células a combustível a membrana polimérica deve apresentar resistência mecânica além de condução iônica, obtendo portanto, um material polieletrólítico.

Para estes materiais, as propriedades viscosimétricas apresentam comportamentos diferentes. Observa-se o “efeito do polieletrólito”, no qual a viscosidade intrínseca aumenta exponencialmente com a diminuição da concentração das soluções, ao contrário do comportamento linear observado para polímeros neutros⁴.

A estrutura molecular dos polímeros tem sido estudada por muitas técnicas diferentes, desde avaliação de propriedades mecânicas até metodologias muito específicas, como por exemplo, a ressonância magnética nuclear⁵. Sem dúvida, o tamanho das moléculas poliméricas é uma avaliação muito particular que geralmente se limita a polímeros em solução, ainda que existam algumas tentativas de relacionar propriedades viscoelásticas com o peso molecular⁶. Também se estudou a possibilidade de se resolver este problema por outros métodos, como por exemplo, medições de velocidade do som mediante o uso de um interferômetro acústico para avaliar a distribuição de peso molecular⁷.

As técnicas características utilizadas atualmente se baseiam na separação cromatográfica das macromoléculas e nas medidas viscosimétricas de soluções diluídas das resinas poliméricas⁸, ainda que tenham sido propostas metodologias para avaliar a distribuição de peso molecular mediante dados viscosimétricos para polímeros fundidos, não diluídos⁹.

O uso de GPC (*Gel Permeation Chromatograph*), também denominada de técnica SEC (*Size Exclusion Chromatography*) é a mais popular até o momento, já que avalia de uma maneira eficaz os pesos moleculares e suas respectivas distribuições¹⁰⁻¹². O equipamento conta com detectores de índice de refração e de absorção UV, embora se tenha estudado um detector pirolizador, com o qual também é possível obter informações do modo de degradação, constantes de velocidade e energias de ativação do polímero analisado¹³. Contudo, esta técnica tem como fator limitante o custo elevado devido ao controle térmico exigido, ao sistema de fluxo do eluente e ainda o uso de detectores e colunas cromatográficas de alta especificidade.

A técnica de viscosimetria para avaliar peso molecular é uma das primeiras técnicas utilizadas para identificar tamanhos moleculares. A eficácia da viscosidade de uma solução como medida do peso molecular de polímeros vem sendo reconhecida desde o trabalho pioneiro de Staudinger¹⁴. O método é basicamente uma medida do tamanho ou extensão espacial das moléculas de um polímero, a simplicidade de medição e a eficácia da correlação entre viscosidade e peso molecular são tão evidentes que a medida da viscosidade constitui uma ferramenta extremamente valiosa na caracterização de polímeros¹⁵, além de ser um método alternativo, simples e de baixo custo.

A determinação do peso molecular viscosimétrico médio consiste em medir a viscosidade intrínseca de soluções diluídas do polímero e depois o cálculo do peso molecular mediante a aplicação da equação de Mark-Houwink¹⁶⁻¹⁸.

$$[\eta] = k M_v^a \quad (\text{Equação 1})$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, k e a são constantes para um determinado sistema polímero-solvente-temperatura.

A viscosidade intrínseca, definida pela equação 2, é um parâmetro associado ao sistema polímero-solvente-temperatura. Este sistema é dependente da concentração do polímero e do peso e conformação molecular das cadeias poliméricas. Assim, a viscosimetria é um método apropriado para fornecer informações sobre o tamanho e a forma das macromoléculas em solução. A análise viscosimétrica de uma solução polimérica infinitamente diluída resulta em parâmetros relativos à cadeia isolada¹⁹.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad (\text{Equação 2})$$

Nesta equação η_{red} é a viscosidade reduzida apresentada na equação 3:

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/c \quad (\text{Equação 3})$$

Na equação 3, η_{sp} é a viscosidade específica e c é a concentração. A viscosidade específica é definida pela equação 4.

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde η_r é a viscosidade relativa obtida pela divisão dos tempos de escoamento da solução (t_s) e do solvente (t_0):

$$\eta_r = t_s/t_0 \quad (\text{Equação 5})$$

Sabe-se ainda que a viscosimetria representa o método experimental mais usado para avaliar a transição conformacional de polieletrólitos em solução²⁰ e que os comportamentos viscosimétricos estão relacionados com fatores como estrutura química do material e propriedades ambientais como: força iônica, pH e adição de sais²¹.

No sentido de implantar uma técnica rotineira de medida de peso molecular polimérico, foram realizadas medidas para agregar informações sobre os materiais sintetizados. Assim, efetuaram-se medidas viscosimétricas de polímeros e copolímeros. Este último, tem grande enfoque em nossa linha de pesquisa: trata-se do poli-{estireno-co-ácido acrílico}¹. Sabe-se que

estruturalmente, grupos ácidos desempenham propriedades eletrolíticas dentro de uma matriz polimérica. Uma maneira simples de caracterizar o material seria, portanto, analisar viscosimetricamente suas propriedades e compará-lo a um polímero correlato, isto é, sem grupos carboxílicos. A figura 1 ilustra a estrutura proposta para o poli-{estireno-co-ácido acrílico}.

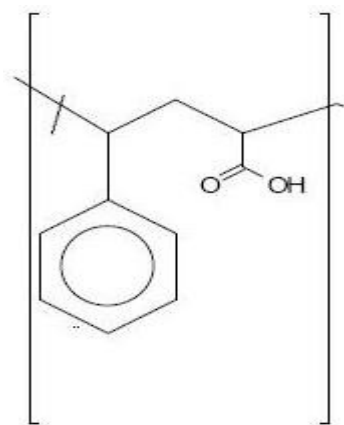


Figura 1: Estrutura do poli-{estireno-co-ácido acrílico}.

A implantação de uma técnica de determinação de peso molecular polimérico e o estudo do efeito polieletrólítico na viscosidade foi o enfoque do presente trabalho.

Experimental

Sínteses

O poliestireno foi sintetizado a 100°C por polimerização radicalar em massa, empregando peróxido de benzoíla como iniciador em processo análogo à polimerização do poli-{estireno-co-ácido acrílico}¹.

Foi utilizado também, para fins de comparação, poliestireno comercial cedido gentilmente pela empresa VIDEOLAR, de pesos moleculares numérico (M_n) e ponderal (M_w) médios conhecidos, a saber: $M_n=88.806\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $M_w=220.646\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O copolímero poli-{estireno-co-ácido acrílico} foi preparado na proporção molar 92:8 estireno:ácido acrílico, conforme procedimento descrito anteriormente¹.

Determinação do peso molecular viscosimétrico médio (M_v)

O procedimento experimental foi realizado conforme a norma ASTM D 2857-93.

As medidas foram feitas em um viscosímetro Ubbelohde 0B, com um banho termostático utilizando N,N-dimetilformamida a 35°C. As constantes para a equação de Mark-Houwink são $k=0,0318\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ e $a=0,603^{22}$. Para o sistema poli-{estireno-co-ácido acrílico} a literatura não reporta constantes, porém foram efetuadas medidas para demonstrar a relação entre a viscosidade reduzida e a concentração.

O método utilizado foi o da extrapolação gráfica à diluição infinita. Fez-se a determinação experimental pela cronometragem do tempo de escoamento de cinco diluições da solução-mãe polimérica.

Resultados e Discussão

A figura 2 ilustra o traçado gráfico da dependência da viscosidade reduzida em função da concentração para uma amostra de poliestireno comercial.

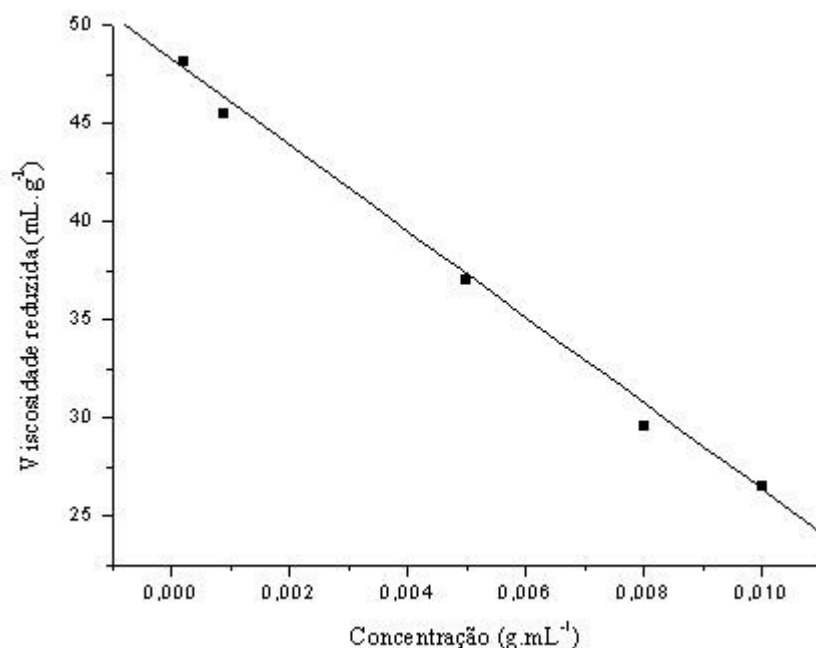


Figura 2 : Traçado gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração para poliestireno comercial diluído em N,N-dimetilformamida.

A extrapolação gráfica à concentração zero indica uma viscosidade intrínseca de $47,8\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, que corresponde uma massa molar viscosimétrica média de $186.000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor é de alta coerência pois se sabe que em termos de distribuição, o peso molecular viscosimétrico médio deve estar entre os valores de M_n e M_w^{23} , já citados anteriormente na seção experimental.

Para o poliestireno sintetizado pelo próprio grupo de pesquisa, observou-se um peso molecular viscosimétrico médio de $79.600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A dependência da viscosidade reduzida em função da concentração é apresentada na figura 3:

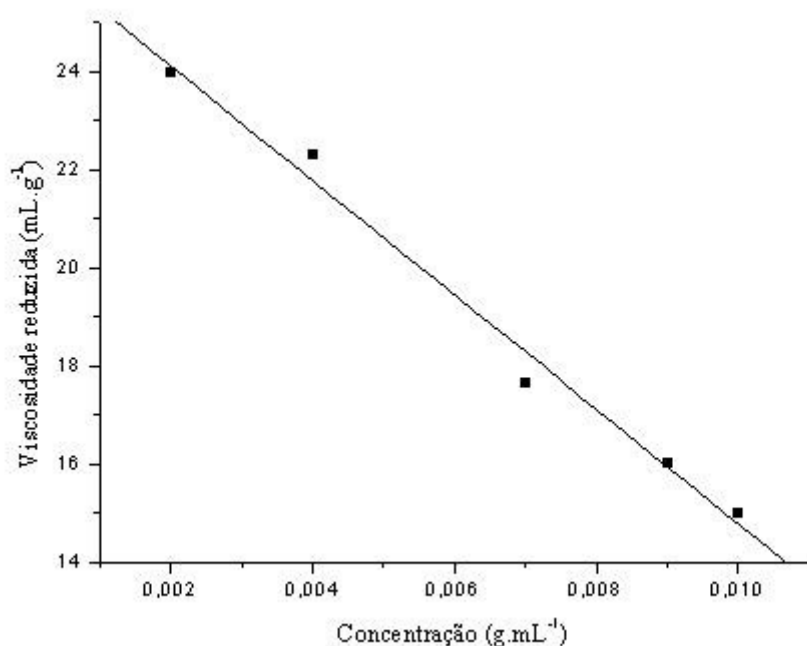


Figura 3: Dependência da viscosidade reduzida em função da concentração para uma amostra de poliestireno em N,N-dimetilformamida sintetizado em nosso grupo.

Este valor de peso molecular indica que a polimerização realizada em laboratório difere significativamente do método industrial. Isso é justificado pelo fato de que em processos contínuos têm-se valores maiores para peso molecular, ao contrário de processos não contínuos²⁴, como é neste caso.

Em relação ao poli-{estireno-co-ácido acrílico} foi observado um comportamento polieletrólítico ilustrado na figura 4:

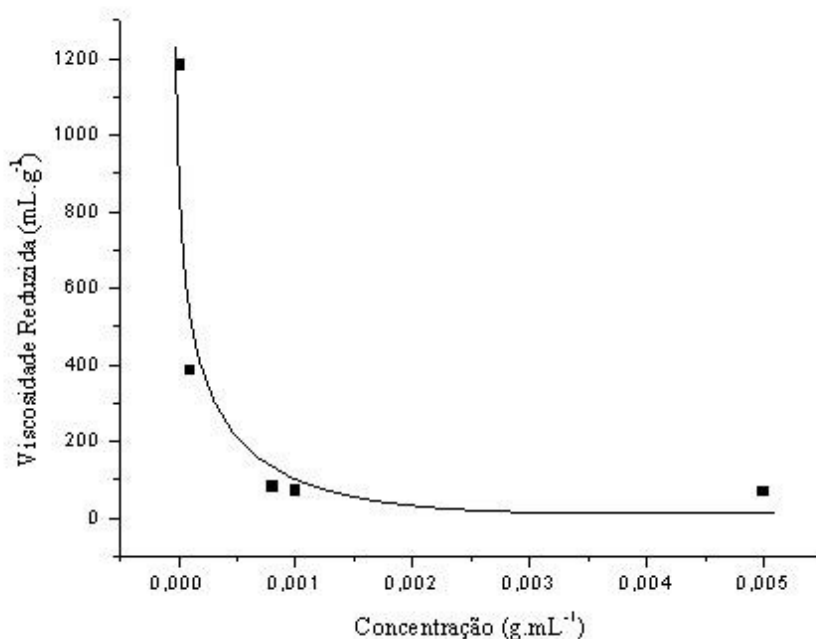


Figura 4: Dependência da viscosidade reduzida em função da concentração para o poli-{estireno-co-ácido acrílico} em N,N-dimetilformamida.

O aumento exponencial da viscosidade reduzida com a redução da concentração é tipicamente observado em eletrólitos poliméricos. A estrutura apresentada na figura 1 é compatível, já que em trabalhos anteriores, o mesmo copolímero foi caracterizado por técnicas espectroscópicas.^{1,3} O mesmo composto também foi caracterizado por análise elementar (C, H, N, S) cujos resultados condizem com a estrutura $C_{76}H_{76,8}O_{1,6}.H_2O$ (valores teóricos: C 88,33%, H 7,63%, N 0,0% e S 0,0%; valores obtidos: C 88,53%, H 7,69%, N 0,0% e S 0,0%).

Para a determinação do peso molecular viscosimétrico médio a literatura reporta que a análise deve ser realizada em presença de um excesso de sais de baixa massa molar, como por exemplo, NaCl²². A presença de um sal faz com que as interações entre os grupos polares na cadeia carbônica sejam suprimidas e o polieletrólito passa a comportar-se como um polímero neutro²⁵. Para tanto, é necessário que o polímero seja solúvel em água. A baixa solubilidade do poli-{estireno-co-ácido acrílico} em água e o fato de não haver constantes descritas para a equação de Mark-Houwink, impossibilitaram a determinação do peso molecular viscosimétrico médio para o copolímero. Atualmente é conveniente usar constantes de estruturas semelhantes com a intenção de comparar os tamanhos moleculares dos copolímeros sintetizados em nosso grupo de pesquisa.

Conclusões

Os resultados demonstram que a técnica de viscosimetria foi estabelecida com sucesso. O comportamento polieletrólítico do poli-{estireno-co-ácido acrílico} pode ser detectado com facilidade, possibilitando uma nova técnica de caracterização para o mesmo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa VIDEOLAR pela doação de poliestireno e ao programa PIBIC/UNESC/2008 pela concessão de bolsas de Iniciação Científica.

Referências Bibliográficas

1. L. da Silva; F.E. da Silva; C.V. Franco; R.B. Nuernberg; T. Gomes; R. Miranda; M.M. da S. Paula. *Materials Science & Engineering: C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*. 2008.
2. M.M. da S. Paula; C.V. Franco; M.C. Baldin; L. Rodrigues; T. Barichello; G.D. Savi; L. F. Bellato; M.A. Fiori; L. da Silva. *Materials Science & Engineering: C, Materials for Biological Applications*. 2008.
3. L. Silva in Anais do 16º Encontro de Química da Região Sul, Blumenau, 2008.
4. R. Garcia; C. M. Gomez; I. Porcar; J. E. Figueruelo; A. Campos; *Eur. Polym. J.* 1997, 33, 1723.
5. D. P. Hedrick, *The determination of polymer structure and dynamics via inversion recovery cross polarization NMR*. Case Western Reserve University, 2006.

6. E. V. Ruymbeke; R. Keunings; C. Bailly. *Polym. Eng. Sci.* 26, 1986.
7. A. Weissler; J. W. Fitzgerald; I. Resnick. *A Sound Velocity Method for Determination of Molecular Weight of Liquid Polymers*. Appl. Phys. Vol. 18, Issue 5, special issue on high polymers. 434(1947).
8. E. F. Lucas; B. G. Soares; E. Monteiro. *Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica. E-papers*. Inc., Rio de Janeiro RJ, 2001.
9. Y. Liu; *Determination of the MWD from the viscosity data of polymer melts*. University of Connecticut, Engineer Chemical, 1996.
10. H. G. Barth; J. W. Mays. *Modern Methods of Polymer Characterization*. John Wiley & Sons, New York, 1991.
11. B. G. Belenkii; L. Z. Vilenchik. *Modern Liquid Chromatography of Macromolecules*, Journal of Chromatography Library, vol. 25, Elsevier, New York, 1983.
12. G. Glockner, *Polymer Characterization by Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography Library, vol. 34, Elsevier, New York, 1987.
13. C. Booth; A. Davis; N. F. Scilly. *Characterization and Evaluation of the Pye Liquid Chromatograph*. Explosives research and development establishment Waltham abbey, England, 1970.
14. H. Staudinger; *A Relation Between the Viscosity and the Molecular Weight of Polystyrenes*. Highly Polymerized Compounds. Ber. 63B, 1930.
15. J. R. Billmeyer; W. Fred. *Textbook of Polymer Science*, 2^a ed., New York, USA: John Wiley & Sons, 1971, p 84-90.
16. E. S. Abuin; E. G. Lissi; L. G. Gargallo; D. F. Radic. *Macromoléculas en Solución*. UNESCO, Santiago, 1987.
17. J. F. W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science*. 3^a Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.
18. M. Kurata; Y. T. Tsunashima. *Viscosity – Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules*. Polymer handbook 4^a Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
19. I. L. Mello; et al. *Polímeros*. São Carlos, v. 16, n. 1, mar, 2006.
20. S. Forster; M. Schmidt. *Adv Polym Sci* 1995; 120;51.
21. S. Dragon, L. Ghimici. *Polymer* 2001; 42:2887.
22. Handbook of applied polymer processing technology. New York, USA: Marcel Dekker, 1996. 790 p.
23. M. Patel. *Polymer Testing*. v. 23, Issue 1, p. 107-112, 2004.
24. E. Edgard Blucher, *Introdução à Tecnologia Química*, D. G Jones, São Paulo, 1971.
25. G. Aovalik; A. Ozkan; *Polymer* 1986, 27, 1277.