

# Determinação das Constantes K e $\alpha$ da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno)

José C. Moreira, Isabel F. da Silva, Shu Hui Wang  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP

Debora T. Balogh  
Instituto de Física de São Carlos, USP

**Resumo:** O conceito de volume hidrodinâmico pode ser utilizado efetivamente com cromatografia de permeação em gel (GPC) e dados de viscosidade para calcular a massa molar de uma variedade de polímeros. Neste trabalho, as constantes da equação de Mark-Houwink para os homopolímeros de poli(p-acetóxiestireno) (PAST) foram determinadas pela correlação dos valores de massa molar ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) relativos a padrões de poliestireno, com as correspondentes medidas de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  em soluções de THF a 25 °C. A massa molar viscosimétrica média ( $\overline{M}_v$ ) de qualquer amostra de PAST desconhecida pode ser calculada medindo-se a viscosidade intrínseca da amostra, e aplicando-se então a equação de Mark-Houwink, utilizando-se os valores de K e  $\alpha$  calculados,  $1,442 \times 10^{-2}$  g/ml e 0,695, respectivamente.

**Palavras-chave:** Viscosidade intrínseca, massa molar, poli(p-acetóxiestireno), síntese.

## Determination of K and $\alpha$ Constants of the Mark-Houwink Equation of Poly(p-acetoxystyrene)

**Abstract:** The hydrodynamic volume concept can be used effectively with gel-permeation chromatography (GPC) and viscosity data to estimate the molecular weight of a variety of polymers. In this work, the Mark-Houwink coefficients ( $\alpha$  and K) for the poly(p-acetoxystyrene) homopolymers (PAST) were determined by correlating their weight average molecular weight ( $\overline{M}_w$ ) values, determined by gel-permeation chromatography (GPC) relative to polystyrene standards, with their measured intrinsic viscosity values ( $[\eta]$ ). The  $\overline{M}_v$  of any unknown PAST sample may be estimated by first measuring the sample's intrinsic viscosity, and then applying these  $\alpha$  and K values with the Mark-Houwink equation.

**Keywords:** Intrinsic viscosity, molar mass, p-acetoxystyrene, synthesis.

## Introdução

A cromatografia de permeação em gel (GPC) tem sido utilizada como uma técnica relativamente rápida e segura para determinar a distribuição de massa molar (MWD) de polímeros. No equipamento de GPC, em geral, os padrões são escolhidos tendo em vista o polímero sob análise. Assim a técnica permite a determinação das curvas de MWD dos polímeros em relação a estes padrões de poliestireno. O conceito de calibração universal foi primeiro demonstrado por Grubisic *et al.*<sup>[1]</sup>; eles observaram que a separação por cromatografia era devido ao volume hidrodinâmico das macromoléculas e elegantemente demonstraram a existência de uma correlação linear entre o volume de eluição de diferentes polímeros e o logaritmo do volume hidrodinâmico viscosimétrico  $M[\eta]$ , onde M é massa molar e  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca, independente da composição química ou arquitetura. Além disso, seguindo estas hipóteses, e conhecendo os coeficientes da equação de Mark-Houwink para o poliestireno, para uma determinada fase móvel à temperatura apropriada, uma curva de calibração universal pode

ser gerada e os coeficientes da equação de Mark-Houwink podem ser calculados para outros polímeros<sup>[2-5]</sup>.

Neste trabalho, são apresentados os valores de  $[\eta]$  obtidos de soluções diluídas de poli(p-acetóxiestireno) (PAST) que foram determinadas por ajuste linear da viscosidade reduzida em função dos valores de concentração. Os valores são correlacionados com os valores de  $M_w$  medidos por GPC para três amostras de PAST sintetizadas por polimerização viva “radical livre”. Os valores de  $M_w$  para estas amostras de PAST, relativas a padrões de poliestireno monodisperso, variaram de 17.000 a 79.000 g/mol. Esta aproximação utiliza a relação de Mark-Houwink como uma ferramenta simples e barata para calcular a massa molar de amostras de PAST desconhecidas.

## Fundamentos Teóricos

### Lei de Viscosidade de Einstein

De acordo com Einstein a lei de viscosidade pode ser escrita como:

$$[\eta] = K \left( \frac{V}{M} \right) \quad (1)$$

**Autor para correspondência:** Shu Hui Wang: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP, Av. Prof. Melo Moraes 2643, CEP: 055008-990, São Paulo, SP. E-mail: wangshu@usp.br

onde  $[\eta]$  é o índice de viscosidade limitante;  $V$ , o volume hidrodinâmico das partículas,  $M$ , a massa molar, e  $K$  uma constante. Esta equação mostra que o produto  $[\eta] \times M$  é uma medida direta do volume hidrodinâmico das partículas e sugere o uso do  $\log([\eta] \times M)$ , em vez de  $\log M$ , na calibração dos cromatogramas de exclusão por tamanho. Com este tipo de gráfico, todos os pontos experimentais de diferentes polímeros cairiam na mesma curva.

### Equação de Huggins

A viscosidade intrínseca é definida como o valor de viscosidade reduzida à diluição infinita ( $c \rightarrow 0$ ). A equação de Huggins (2) descreve a relação entre a viscosidade intrínseca e as concentrações das soluções diluídas dos polímeros como:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (2)$$

onde,  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica,  $\eta_{sp}/c$  é a viscosidade reduzida (ml/g),  $k_H$  é o coeficiente de Huggins, e  $c$  é a concentração do polímero (g/ml).

### Equação de Mark-Houwink

A correlação entre a massa molar viscosimétrica média ( $\bar{M}_v$ ) e a viscosidade intrínseca de uma solução de polímero é descrita pela equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (3)$$

onde,  $K$  e  $\alpha$  são constantes para um determinado sistema de polímero/solvente/temperatura. Geralmente,  $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$  é encontrado para conformações de cadeias flexíveis, enquanto que  $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$  para macromoléculas rígidas. Normalmente, o valor de  $K$  diminui com o aumento de  $\alpha$ .

### Obtenção $K$ e $\alpha$ de Dados de GPC e Viscosidade

Os valores de  $K$  e  $\alpha$  podem ser obtidos da equação de Mark-Houwink em conjunção com a equação de Pitsyn-Eizner<sup>[4]</sup>:

$$\log M_2 = \left( \frac{1}{1+a_2} \right) \log \left( \frac{K_1}{K_2} \right) + \left( \frac{1+a_1}{1+a_2} \right) \log M_1 \quad (4)$$

onde os números 1 e 2 são referentes ao poliestireno e ao polímero de interesse na equação de Mark-Houwink, respectivamente.

## Experimental

### Síntese de homopolímeros de p-acetóxiestireno

Os homopolímeros de p-acetóxiestireno foram sintetizados por polimerização em massa na presença de uma quantidade pré-estabelecida de iniciador TEMPO\*-modificado.

\* TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-óxi

Os homopolímeros TEMPO-terminados foram preparados com diferentes tamanhos de segmentos utilizando 100, 200 e 400 equivalentes de p-acetóxiestireno por mol de iniciador. Após a polimerização, o polímero formado foi diluído em clorofórmio quando necessário para reduzir a viscosidade e precipitado em metanol. O produto sólido foi então coletado por filtração a vácuo e seco a temperatura ambiente. Detalhes da caracterização podem ser encontrados em outro trabalho<sup>[6]</sup>.

### Medidas de Viscosidade

A viscosidade das soluções foi medida com um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. Os tempos de escoamento (maiores do que 100 segundos) foram medidos em diferentes concentrações, utilizando como solvente tetrahydrofurano (THF). O controle de temperatura foi mantido a  $25 \pm 0,1$  °C.

### Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas molares e polidispersão foram determinadas por GPC utilizando um cromatógrafo líquido Agilent 1100 equipado com colunas de Plgel em série do tipo linear com faixa de exclusão de  $10^2$  a  $10^6$  Ångstroms, vazão de 1 ml/min, detector de índice de refração em THF a 25 °C. O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno monodisperso.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a curva de calibração universal de padrões de poliestireno monodispersos.

A Figura 2 mostra os resultados de viscosidade reduzida para cada amostra de PAST bem como a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  obtida por extrapolação a concentração zero. Os valores de  $[\eta]$  obtidos são relatados na Tabela 1.

O  $\log M_1$  corresponde a massa molar de cada padrão de poliestireno monodisperso e  $\log M_2$  foi determinado para cada poli(p-acetóxiestireno) utilizando os dados de viscosidade intrínseca e o gráfico de calibração universal. Com os valores de  $M_1$  e  $M_2$  construiu-se o gráfico apresentado na Figura 3. Os valores de  $K$  e  $\alpha$  utilizados neste trabalho para as amostras de poliestireno monodisperso a 25 °C foram  $1,10 \times 10^{-2}$  g/ml e 0,725, respectivamente<sup>[7]</sup>. Os valores de massa molar

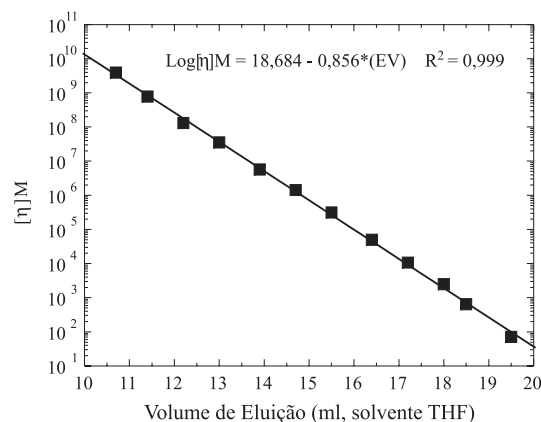
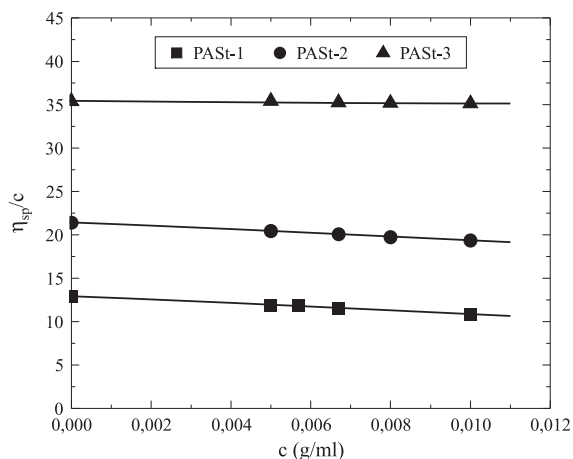


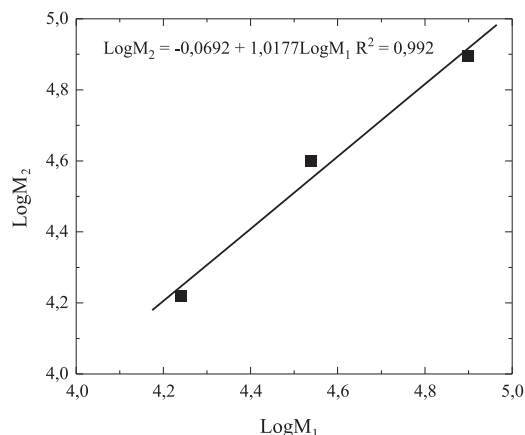
Figura 1. Curva de calibração universal de padrões de poliestireno monodisperso em THF a 25 °C



**Figura 2.**  $\eta_{sp}/c$  vs soluções diluídas de PAST a 25 °C com massas molares diferentes.

**Tabela 1.** Viscosidade intrínseca de soluções de PAST e valores de massas molares do PAST obtidas por GPC.

Amostra	Mw (g/mol)	MWD	$[\eta]$ (ml/g)	Volume de eluição (ml)	Log $M_2$	Log $M_1$
PAST-1	17.400	1,34	12,9	15,6	4,22	4,23
PAST-2	34.600	1,59	21,4	14,9	4,60	4,58
PAST-3	79.200	1,69	35,4	14,3	4,89	4,88



**Figura 3.**  $\text{Log}M_1$  vs.  $\text{Log}M_2$  para soluções diluídas de PAST a 25 °C.

determinados por GPC para as três amostras de poli(p-acetóxiestireno) PAST são apresentados na Tabela 1.

Na Figura 3, os dados experimentais de massa molar ponderal média e viscosidade intrínseca foram ajustados uti-

lizando a equação (4) obtendo-se a equação linear  $\log M_1$  x  $\log M_2$  como mostrada.

De posse desta equação calculou-se as constantes da equação de Mark-Houwink para o poli(p-acetóxiestireno) em THF a 25 °C, obtendo-se:

$$[\eta] = 1,442 \times 10^{-2} M_v^{0,695} \quad (5)$$

## Conclusões

Obteve-se os valores de  $K$  e  $\alpha$  para o PAST em THF a 25 °C como sendo  $1,442 \times 10^{-2}$  g/ml e 0,695, respectivamente, comparados a  $1,10 \times 10^{-2}$  g/ml e 0,725 para poliestireno<sup>[7]</sup>. Os pesquisadores que não têm acesso ao equipamento de GPC devido ao seu alto custo podem calcular a massa molar viscosimétrica média de uma amostra de PAST desconhecida, medindo sua viscosidade intrínseca em THF a 25 °C e aplicando então a equação de Mark-Houwink.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP (99/01783-0, 99/08444-6 e 01/12849-3) e ao CNPq (Projeto Milênio) pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Grubisc, Z., Rempp, P., Benoit, H. - J. Polym. Sci. – Polym. Lett., 5, 753 (1967).
2. Sparatorico, A. L., Coulter, B. - J. Polym. Sci. – Polym. Phys., 11, 1139 (1973).
3. Dobkowski, Z. - J. Appl. Polym. Sci., 29, 2683 (1984).
4. Mahabadi, H. Kh. - J. Appl. Polym. Sci., 30, 1535 (1985).
5. Horta, A., Sáiz, E., Barrales-Rienda, J. M. - Gómez, P. A. G.; Polymer, 27, 1986 (1986).
6. Moreira, J. C., Wang, S. H. - Polymeric Materials: Sci. & Eng., 88, 154 (2003).
7. Brandrup, J., Immergut, E. H. - Polymer Handbook, Wiley, Third Edition, Cap. VII, 15 (1989).

Enviado: 26/11/03

Reenviado: 03/03/04

Aprovado: 23/03/04