# Dimensões não Perturbadas de Polímeros em Solução. Um Modelo Geométrico-Estatístico para Cadeias Poli-Insaturadas

Jean R. D. Marinho

**Resumo:** É feito um histórico sobre o equacionamento teórico das dimensões não perturbadas de polímeros em solução, enfocando os polímeros lineares insaturados. Propõe-se uma equação para esses polímeros com base em uma modificação geométrica de sua estrutura e comparam-se os resultados teóricos a valores experimentais fornecidos pela literatura.

Palavras-chave: Estatística de polímeros; dimensões não perturbadas; passos aleatórios

# Introdução

#### Equacionamento para Polihidrocarbonetos Quaisquer

O cálculo teórico das dimensões médias de uma molécula flexível e enovelada começou com o modelo de passos aleatórios (*random-walk*, RW) introduzido por Kuhn<sup>1</sup>, em que o parâmetro calculado é a distância média quadrática entre as extremidades da cadeia ( $\overline{h}^2$ ). Esse modelo foi posteriormente aperfeiçoado por outros autores<sup>2-6</sup>.

O estudo das configurações de cadeias poliméricas através de passos aleatórios (RW) em uma rede rígida bi ou tridimensional, geradas em computador, começou na década de 50. O procedimento também é conhecido por método de Monte Carlo<sup>7-13</sup>. Esse método foi aperfeiçoado através da introdução de restrições à passagem da cadeia em crescimento por local já visitado ("self avoiding walk", SAW)<sup>14-17</sup> e, mais recentemente, pela modificação das probabilidades de crescimento da cadeia, tornando menores os efeitos do volume excluído, o que foi chamado de "true self avoiding walk" (TSAW)<sup>18-19</sup>, ou introduzindo parâmetros termodinâmicos de interação na simulação por computador<sup>20</sup>. Outros autores propuseram a correlação entre os segmentos, introduzindo probabilidades nas direções de crescimento e normalizando os segmentos da cadeia<sup>21</sup>, ou ainda, analisando o crescimento aleatório através de dimensões fractais<sup>22</sup>.

Este mesmo método de Monte Carlo foi empregado sem o uso de redes rígidas, mas levando-se em consideração as restrições à rotação (para efeitos de curta distância) e o efeito do volume excluído (para interações de média e longa distância)<sup>23</sup>.

Outros processos matemáticos constroem a cadeia em etapas, tornando o seu crescimento uma sequência de processos markowianos<sup>24</sup>, ou empre-

Jean R.D. Marinho, Departamento de Ciências da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", campus de Ilha Solteira, Caixa Postal 31, CEP 15378-000 - Ilha Solteira, SP.

gam a expansão de "cluster" usada em teorias de perturbação<sup>25</sup>, ou ainda, o modelo do movimento browniano n-dimensional<sup>26</sup>, para descrever as conformações macromoleculares.

Existem na literatura boas revisões bibliográficas abordando programas de computador para o método Monte Carlo, teorias e modelos matemáticos envolvendo passos aleatórios e suas aplicações em polímeros<sup>27-29</sup>.

# Equacionamento para Polihidrocarbonetos Insaturados

Para polímeros insaturados do tipo polibutadieno e poli-isopreno derivou-se uma equação para ( $\overline{h}^2$ ) empregando-se o somatório dos produtos vetoriais dos segmentos em *cis* e *trans*, considerando-se rotação livre entre eles<sup>2</sup>. Os valores numéricos obtidos foram de ( $\overline{h}^2$ )<sup>1/2</sup> = 2,90  $\sqrt{\sigma}$  Å para a cadeia em *trans* e ( $\overline{h}^2$ )<sup>1/2</sup> = 2,01  $\sqrt{\sigma}$  Å para a cadeia em *cis*, onde  $\sigma$  é o número de segmentos da cadeia. Considerando a rigidez em torno da ligação dupla construiu-se um modelo geométrico para as cadeias de cis e transpoli-isopreno (na verdade polibutadieno)<sup>6</sup> onde a cadeia resultante é alifática e admite rotação livre em torno das ligações. Os resultados obtidos foram ( $\overline{h}^2$ )<sup>1/2</sup> = 3,27 Å para a cadeia em *trans* e ( $\overline{h}^2$ )<sup>1/2</sup> = 2,01  $\sqrt{\sigma}$  Å para a cadeia *cis*.

## Geometria e Cálculo das Dimensões Não Perturbadas

Neste artigo é usado o polibutadieno como ponto de partida e desenvolve-se uma estrutura equivalente, respeitando-se o ângulo de giro e a distância entre os grupos da cadeia, como nas Figs. 1 e 2.



Figura 1: Modelo geométrico para cadeias de cis-1,4-polibutadieno.



Figura 2: Modelo geométrico para cadeias de trans-1,4-polibutadieno.

Nestas figuras não ocorrendo rotação em torno da ligação EB, traça-se uma reta entre os pontos O e B rebatendo-se sobre a ligação OE, de tal forma que seu prolongamento encontre o semicírculo de raio  $\overline{AB}$ , em B'. Com isto, mantêm-se iguais as distâncias entre  $\overline{AB}$  e  $\overline{AB}$ '. Deste modo, a nova ligação  $\ell_a$ , possui comprimento  $\overline{OB}$ ' = 2.9396 Å e faz ângulos de 180 -  $\alpha$  = 88,1260° com a ligação B'C' e 180 -  $\beta$ = 109,4667° com a ligação AO.

Como já é conhecido<sup>4</sup>,

$$(\overline{\mathbf{h}}^2) = \sum_{i=1}^{\alpha} . \sum_{i=j}^{\alpha} (\ell_{i}\ell_{j})$$

onde  $\overline{\ell_i \ell_j}$  é o valor médio do produto escalar entre duas ligações quaisquer. O cálculo de ( $\overline{h}^2$ ) pode ser efetuado dispondo-se os produtos  $\overline{\ell_i \ell_j}$  em uma matriz  $\alpha \propto \alpha$ , de onde obtém-se ( $\overline{h}^2$ ) <sup>1/2</sup> = 3,4340  $\sqrt{\sigma}$  Å para a configuração *trans* e ( $\overline{h}^2$ ) <sup>1/2</sup> = 2,467 $\sqrt{\sigma}$  Å para a configuração *cis*.

## Resultados e Discussão

As equações ora obtidas sugerem valores maiores de  $(\overline{h}^2)^{1/2}$  do que os fornecidos pela literatura.

Para efeito de comparação, foram tomados da literatura<sup>30</sup> valores de peso molecular de amostras fracionadas de borracha natural, obtidos por medidas de viscosidade em metilpropilcetona na temperatura  $\theta$  (287,65K), e, com o peso molecular determinou-se  $\kappa$  pela equação:

 $|\eta| = \kappa \cdot M_{\nu}^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha^3$ 

onde  $|\eta|$  é a viscosidade intrínseca do polímero nesta condições e onde  $\overline{Mv}$  foi considerado aproximadamente igual a  $\overline{Mn}$  para as amostras fracionadas.

Por meio da equação<sup>30-32</sup>:

$$\frac{\kappa}{\Phi} = \left(\frac{h^{\frac{1}{2}}}{\overline{Mn}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

onde  $\Phi = 2,1.10^{21}$  unidades cgs<sup>32</sup>, obtém-se um valor de  $(\overline{h}^2)^{1/2} = 185$  Å para  $\overline{Mn} = 74.500$  g/mol.

Com a primeira aproximação<sup>2</sup> obteve-se  $(\overline{h}^2)^{1/2}$ = 115,2 Å e a segunda aproximação<sup>6</sup>, obtém-se praticamente o mesmo valor de 115,1 Å. Pelo cálculo proposto,  $(\overline{h}^2)^{1/2}$  = 141,4 Å, que representa 76% do valor experimental contra 62% das outras aproximações.

As equações desenvolvidas sobre as estruturas propostas não fornecem valores das distâncias entre extremos de cadeia próximos aos experimentais pois ao se proceder ao crescimento da cadeia o processo não inclui a memória dos espaços já ocupados por segmentos da mesma cadeia, ou seja, a extremidade em crescimento não tem discernimento para evitar todos os locais previamente ocupados, de tal forma que o valor médio de h inclui cadeias cujos segmentos se interpenetram. Evidentemente, dois segmentos não podem ocupar o mesmo lugar no espaço e a exclusão mútua do espaço ocupado por segmentos de cadeia tende a dispersá-la em um volume grande<sup>25,34</sup>.

Foi demonstrado experimentalmente<sup>35-37</sup> e confirmado<sup>38</sup> que na temperatura  $\theta$ , ( $\overline{h}^2$ ) é proporcional ao comprimento da cadeia e os efeitos do volume excluído não ocorrem. Eliminados esses efeitos, volta-se a atenção para as interações ou efeitos de curta distância: geometria estrutural, potenciais de rotação de ligação e interações estéricas entre grupos vizinhos. A ausência destas considerações no presente cálculo de ( $\overline{h}^2$ ) é, seguramente, responsável por grande parte da diferença de valores observada entre os dados experimentais e os teóricos; e deve-se levar em consideração, também, que os cálculos foram elaborados para uma estrutura de polibutadieno e os valores experimentais foram obtidos com poli-isopreno. Esses problemas serão tratados em futuros trabalhos.

#### Agradecimentos

O autor agradece ao Prof. Dr. Paulo Emidio Barbosa do IMA/UFRJ, pelas sugestões na redação do traballho.

#### Referências Bibliográficas

- 1. Khun, W., Kolloid Z. 68, 2 (1934).
- 2. Wall, F.T., J. Chem. Phys. 11, 67 (1943).
- 3. Sadron, Ch., J. Chim. Phys. 43, 12 (1964).
- Tanford, C., "Physical Chemistry of Macromolecules", (John Wiley & Sons, Inc., 1961), cap. 3.
- 5. Elias, H.G., "Macromolecules. 1. Structure and Properties", (3<sup>a</sup> ed., 1984), cap. 4.
- 6. Benoit, H.J., J. Polym. Sci. 3, 376 (1948).
- King, G.W., Natl. Bur. of Stand. Appl. Math., Ser 12 (1951).
- Wall, F.T.; Hiller, L.A. & Wheeler, D.J., J. Chem. Phys. 22, 1036 (1954).
- Wall, F.T.; Hiller, L.A. & Atchison, W.F., J. Chem. Phys. 23, 913 (1955).
- 10. Rosenbluth, M. & Rosenbluth, A., J. Chem. Phys. 23, 356 (1955).
- 11. Lehman, R.S. & Weiss, G.H., Indust. Appl. Math. 6, 257 (1958).
- Domb, C.; Gillis, J. & Wilmers, C., Proc. Phys. Soc. London 85, 625 (1965).
- 13. Domb, C., Adv. Chem. Phys. 15, 229 (1969).
- 14. Wall, F.T.; Rubin, R.J. & Isaacson, L.M., J. Chem. Phys. 27, 186 (1957).
- Wall, F.T. & Erpenbeck, J.J., J. Chem Phys. 30, 634 (1959).
- 16. Grishman, R., J. Chem. Phys. 42, 4159 (1973).
- 17. Wall, F.T. & Mandel, F., J. Chem. Phys. 63, 4592 (1976).
- Amit, D.J.; Parisi, G. & Peliti, L., Phys. Rev. 27, 1635 (1983).
- Family, F. & Daoud, M., Phys. Rev. B, 29, 1506 (1984).
- Orszagh, A.; Les, J. & Kolinski, A., Acta Physica Polonica A, 58, 369 (1980).
- Fujita, S.; Okamura, Y. & Chen, J.T., J. Chem. Phys. 72, 3993 (1980).
- 22. Tsurumi, S. & Takayasu, H., Phys. Lett. A, 113A, 449 (1986).

- Freire, J.J. & Horta, A., J. Chem. Phys. 65, 4049 (1976).
- 24. White, R.A., J. Chem. Phys. 64, 3510 (1976).
- 25. Mooy, B.H.M. & Hijmans, J., Physica 82A, 543 (1976).
- 26. Wu Rangquan; Cheng Zhengdi & Wu Chengxun, Scientia Sinica Ser. B, 29, 897 (1986).
- Motoc, I. & Bruns, W., Lect. Notes Chem. 27, 1 (1981).
- Motoc, I. & Bruns, W., Lect. Notes Chem. 27, 62 (1981).
- 29. Weiss, G.H. & Rubin, R.J., Adv. Chem Phys. 52,363 (1983).
- Wagner, H.L. & Flory, P.J., J. Am. Chem. Soc. 74, 195 (1952).

- 31. Krigbaum, W.R., J. Polym. Sci. 28, 213 (1958).
- 32. Stockmeyer, W.H. & Fixman, M., J. Polym. Sci. Part C, 1, 137 (1963).
- 33. Flory, P.J., J. Chem. Phys. 17, 303 (1949).
- Flory, P.J., J. Polym. Sci., Polym. Symp. 54, 19 (1974).
- 35. Fox Jr. T.G. & Flory, P.J., J. Phys. Colloid Chem. 53, 197 (1949).
- Fox Jr., T.G., Flory, P.J. J. Am. Chem. Soc., 73, 1909, (1951).
- Krigbaum, W.R.; Mandelkern, L. & Flory, P.J., J. Polym. Sci. 9, 381 (1952).
- Eisenberg, H. & Felsenfeld, G., J. Mol. Biol. 30, 17 (1967).