

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 Kuhn¹, em que o parâmetro calculado é a distância média quadrática entre as extremidades da cadeia (\bar{h}^2). Esse modelo foi posteriormente aperfeiçoado por outros autores²⁻⁶.

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 Carlo⁷⁻¹³. Esse método foi aperfeiçoado através da introdução de restrições à passagem da cadeia em crescimento por local já visitado ("self avoiding walk", SAW)¹⁴⁻¹⁷ 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)¹⁸⁻¹⁹, ou introduzindo parâmetros termodinâmicos de interação na simulação por computador²⁰. Outros autores propuseram a correlação entre os segmentos, introduzindo probabilidades nas direções de crescimento e normalizando os segmentos da cadeia²¹, ou ainda, analisando o crescimento aleatório através de dimensões fractais²².

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)²³.

Outros processos matemáticos constroem a cadeia em etapas, tornando o seu crescimento uma sequência de processos markowianos²⁴, 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.

θ (287,65K), e, com o peso molecular determinou-se κ pela equação:

$$|\eta| = \kappa \cdot M^{1/2} \cdot \alpha^3$$

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 equação³⁰⁻³²:

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

onde $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ unidades cgs³², obtém-se um valor de $(\overline{h^2})^{1/2} = 185 \text{ \AA}$ para $\overline{Mn} = 74.500 \text{ g/mol}$.

Com a primeira aproximação⁶ obteve-se $(\overline{h^2})^{1/2} = 115,2 \text{ \AA}$ e a segunda aproximação⁶, obtém-se praticamente o mesmo valor de $115,1 \text{ \AA}$. Pelo cálculo proposto, $(\overline{h^2})^{1/2} = 141,4 \text{ \AA}$, 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^{25,34}.

Foi demonstrado experimentalmente³⁵⁻³⁷ e confirmado³⁸ que na temperatura θ , $(\overline{h^2})$ 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-iso-

preno. 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 trabalho.

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).
4. Tanford, C., "Physical Chemistry of Macromolecules", (John Wiley & Sons, Inc., 1961), cap. 3.
5. Elias, H.G., "Macromolecules. 1. Structure and Properties", (3ª ed., 1984), cap. 4.
6. Benoit, H.J., J. Polym. Sci. 3, 376 (1948).
7. King, G.W., Natl. Bur. of Stand. Appl. Math., Ser 12 (1951).
8. Wall, F.T.; Hiller, L.A. & Wheeler, D.J., J. Chem. Phys. 22, 1036 (1954).
9. 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).
12. 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).
15. 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).
18. Amit, D.J.; Parisi, G. & Peliti, L., Phys. Rev. 27, 1635 (1983).
19. Family, F. & Daoud, M., Phys. Rev. B, 29, 1506 (1984).
20. Orszagh, A.; Les, J. & Kolinski, A., Acta Physica Polonica A, 58, 369 (1980).
21. Fujita, S.; Okamura, Y. & Chen, J.T., J. Chem. Phys. 72, 3993 (1980).
22. Tsurumi, S. & Takayasu, H., Phys. Lett. A, 113A, 449 (1986).

23. 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 Chen-gxun, *Scientia Sinica Ser. B*, 29, 897 (1986).
27. Motoc, I. & Bruns, W., *Lect. Notes Chem.* 27, 1 (1981).
28. Motoc, I. & Bruns, W., *Lect. Notes Chem.* 27, 62 (1981).
29. Weiss, G.H. & Rubin, R.J., *Adv. Chem Phys.* 52,363 (1983).
30. 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).
34. 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).
36. Fox Jr., T.G., Flory, P.J. - *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1909, (1951).
37. Krigbaum, W.R.; Mandelkern, L. & Flory, P.J., *J. Polym. Sci.* 9, 381 (1952).
38. Eisenberg, H. & Felsenfeld, G., *J. Mol. Biol.* 30, 17 (1967).