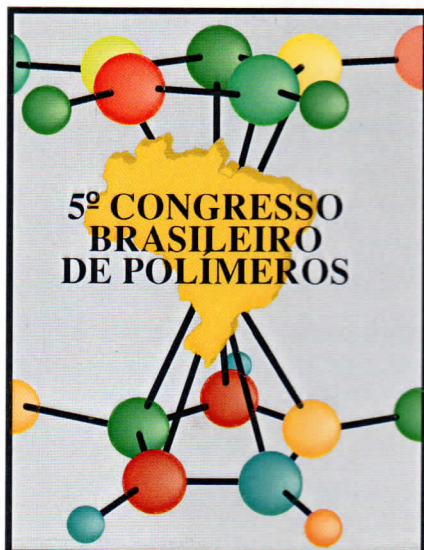


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Júlio Harada (Basf S/A)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)

José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)

Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)

Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)

Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)

Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)

Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)

Luiz Henrique C. Mattoso (CNPDIA/EMBRAPA)

Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)

Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)

Elizabete F. Lucas (IMA/UFRJ)

Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)

Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)

Maria Zanin (DEMa/UFSCar)

Hélio Wiebeck (EPUSP)

Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)

João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)

Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)

José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)



## ESTADO DE AGREGAÇÃO DE POLI[5-N,N(DIALQUILAMINOISOPRENOS)] EM CICLOEXANO

Luciane L. Monteavaro, Cesar L. Petzhold

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Av. Bento Gonçalves 9500 – CEP 91501-970 – Porto Alegre - RS

### Abstract

The association behavior of poly[5-N,N-(dialkylamino)isoprenes] in cyclohexane was studied in dilute and in semidilute solutions through static (SLS) and dynamic light scattering (DLS). For poly(diethyl aminoisoprene) no angular dependence of the coefficient diffusion in the whole concentration range was observed indicating no formation of aggregates. However the homopolymers based on dimethyl monomers shown in the semidilute solutions a slow mode motion in DLS suggesting a existence of large clusters. This unusual behavior is attributed to the stronger intermolecular interactions of the dimethyl aminoisoprenes.

### PALAVRAS -CHAVE

Aminoisoprenos – polimerização aniônica – espalhamento de luz – estado de agregação

O comportamento em solução dos homopolímeros 5-N,N dialquilaminoisoprenos, com diferentes substituintes alquilas (dimetil-PMe e dietil-PEt) foi estudado através de viscosidade e espalhamento de luz estático e dinâmico (laser  $\lambda = 632,8$  nm) em cicloexano (solvente apolar).

Homopolímeros com massas moleculares ponderais médias semelhantes foram sintetizados em tolueno a  $-40^{\circ}\text{C}$  utilizando n-butil-lítio como iniciador. A caracterização dos mesmos é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Caracterização dos homopolímeros

Polímero	$M_n$ (teórico) (g/mol)	$M_w$ (exp) <sup>a)</sup> (g/mol)	Microestrutura <sup>b)</sup> (% mol)	
			4,1-cis	4,1-trans
PMe	100000	39000	9	91
PEt	100000	33400	14	86

a) determinado por espalhamento de luz estático.

b) determinado através de RMN- $^1\text{H}$ , conforme descrito em literatura.

Na Tabela 2 são mostrados os resultados da caracterização dos polímeros em cicloexano, um bom solvente para os homopolímeros de aminoisoprenos. O valor de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  para PEt é menor que do PMe, indicando que este apresenta um menor volume hidrodinâmico em solução. Entretanto, o parâmetro de Huggins ( $k'_H$ ) maior que 0,5 é um indicativo da presença de interações entre as cadeias, isto é, formação de agregados. A fim de entender esse comportamento foram realizadas medidas de espalhamento de luz.

**Tabela 2** - Caracterização dos homopolímeros através da viscosidade e espalhamento de luz estático e dinâmico:

	PMe	PEt
$R_g$ (nm)	7.5	6.9
$A_2$ ( $\text{m}^3\text{mol}/\text{g}^2$ )	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$
$c^*$ (mg/ml)	25.0	26.5
$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$3.812 \times 10^{-7}$	$4.086 \times 10^{-7}$
$k_D$	$1.118 \times 10^{-8}$	$2.80 \times 10^{-8}$
$R_H$ (nm)	6.3	5.9
$\rho$	1.19	1.17
$[\eta]$ (ml/g)	36.5	16.6
$K'_H$	0.392	2.770
$c^*$ (mg/ml) = $1/[\eta]$	27.4	60.2

Nenhuma dependência angular da intensidade da luz espalhada foi observada para esses polímeros a concentrações inferiores a concentração crítica ( $c^*$ ), determinada através da relação ( $c^* = 1/A_2M_w$ ) com os dados obtidos pelo espalhamento de luz estático, entretanto, para o poli(5-N,N-dimetilaminoisopreno) uma fraca

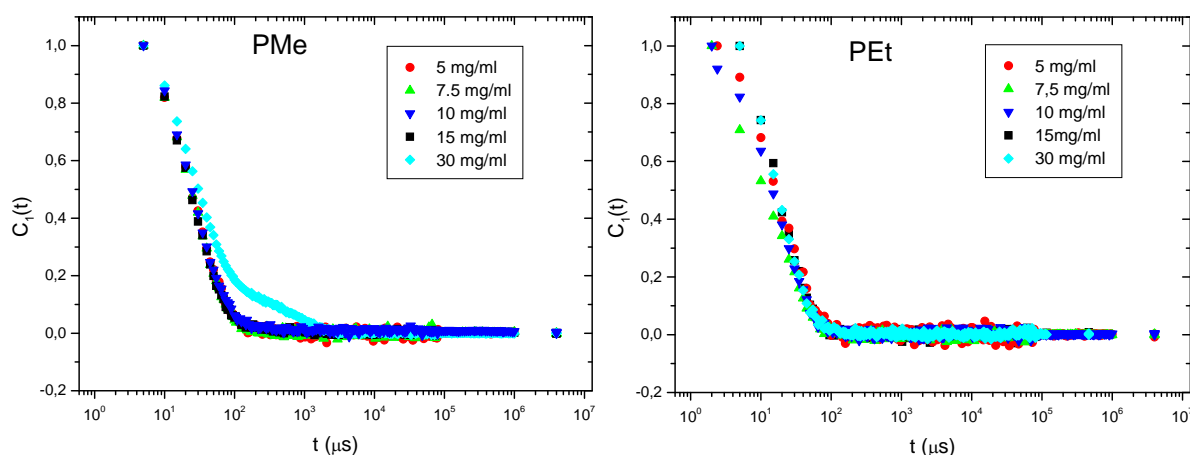
dependência angular é observada a concentrações superiores a 25 g/L.

No regime diluído ( $c \ll c^*$ ), as interações intermoleculares são mínimas e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração é dada pela relação  $D_c = D_0 (1 + k_{DC})$ , através da qual é possível determinar o coeficiente de difusão translacional a diluição infinita ( $D_0$ ) e, conseqüentemente, o raio hidrodinâmico  $R_h$  (equação de Stokes-Einstein) do polímero em solução.  $k_D$  descreve a dependência do coeficiente de difusão com a concentração.

Ambos polímeros apresentaram comportamento semelhante em soluções diluídas (regime dinâmico  $qR_g < 1$ ), mais precisamente, nenhuma dependência angular do coeficiente de difusão é observada, indicando a não formação de agregados intermoleculares. As funções normalizadas de correlação de tempo apresentam somente um processo de relaxação, isto é, somente um ponto de inflexão da curva é observado e este é de natureza difusiva. Os valores do parâmetro  $\rho$  (sensível a conformação da cadeia polimérica em solução) indicam comportamento de uma cadeia linear flexível. Pode-se concluir que os substituintes alquila ligados ao grupo amino exercem pouco influência sobre o estado de agregação em solução destes materiais no regime diluído.

No regime semi-diluído ( $c^* < c < 1$ ), devido a formação de entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas, as propriedades em solução são independentes da massa molecular, conforme previsto pelas leis de escala (Scaling concepts), desde que não ocorra a formação de agregados.

Na figura 1 são mostradas as funções de correlação de tempo normalizadas para os polímeros PEt e PMe no regime diluído e semidiluído ( $c = 30\text{g/L}$ ) e a um ângulo de espalhamento de  $90^\circ$ . Para o PEt, em regime semidiluído, obtém-se um valor de  $D_c$  (coeficiente de difusão a concentração finita) independente do ângulo de espalhamento e igual a  $7,908 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , isto é, maior que o coeficiente de difusão no regime diluído, o que está de acordo com a teoria de escala. Considera-se, nesse caso, que a cadeia polimérica é constituída de *blobs*, cujo tamanho é proporcional ao comprimento de correlação monômero-monômero  $\xi$ , o qual é inferior ao raio de giro.



**Figura 1** – Funções de correlação de tempo normalizadas para os polímeros PMe e PEt em ciclohexano a um ângulo de espalhamento de  $90^\circ$  e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Para o polímero PMe observa-se a partir da concentração de 25g/L o aparecimento de um modo de relaxação mais lento evidenciado pela presença de um novo ponto de inflexão na função de correlação de tempo, que pode ser um indicativo da formação de agregados. A fim de separar os diferentes modos de relaxação foi utilizado um programa de inversão de Laplace CONTIN, permitindo a determinação dos coeficientes de difusão dos modos lento ( $D_c = 2,28 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) e rápido ( $D_c = 7,78 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), correspondendo, respectivamente, a um raio hidrodinâmico de 3,1 e 104,8 nm. O modo de relaxação lento para o PMe em ciclohexano é forte indício da formação de agregados.

Dessa forma os derivados do dimetilaminoisopreno tendem a formar agregados no regime semidiluído devido a interação intermolecular mais forte favorecida, provavelmente, pela maior disponibilidade do par de elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio (menor impedimento estereo) que no derivado dietil, entretanto é necessário verificar esse comportamento para sistemas mais concentrados e polímeros de maior massa molecular. (CNPq, CAPES)

#### REFERÊNCIA:

- [1] Petzhold, C.; Morschhäuser, R.; Kolshorn, H.; Stadler, R. *Macromolecules*, 27, 3707, 1994.
- [2] Wolff, C., Priel, Z., Layec-Raphalen, M.N., *Polymer* 20, 1979.
- [3] Brown, W. *Light Scattering: Principles and Development*, Clarendon Press, 1996