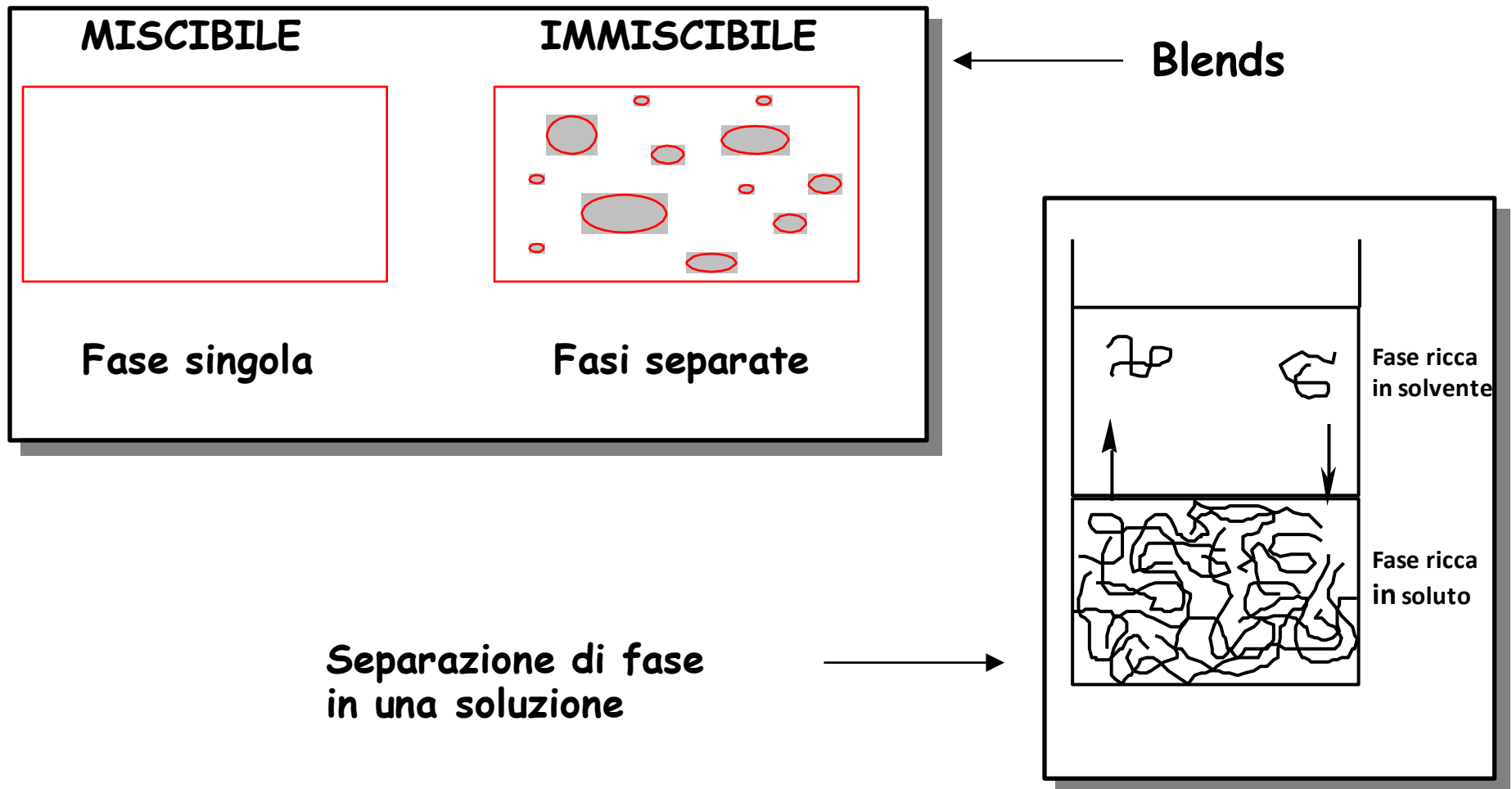


Polimeri in soluzione

# MESCOLAMENTO

- È POSSIBILE CHE UN POLIMERO SI SCIOLGA IN UN SOLVENTE?
- È POSSIBILE CHE UN POLIMERO SI MESCOLI CON UN ALTRO POLIMERO?

# Soluzioni polimeriche e blends



È possibile prevedere il comportamento?

Proprietà generica  $X$  di una miscela

$$X = \sum_i n_i X_i$$

$n_i$  è il numero di moli del componente  $i$ -esimo  
 $X_i$  è la quantità molare parziale

$$X_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

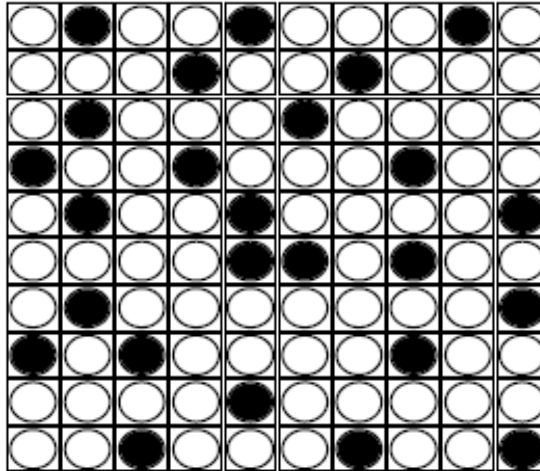
Grandezze molari di diluizione

$$\Delta X_i = X_i - X_i^0 = \left( \frac{\partial \Delta X^M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Grandezze di mescolamento

$$\Delta X^M = \sum_i n_i \Delta X_i$$

# Modello a reticolo



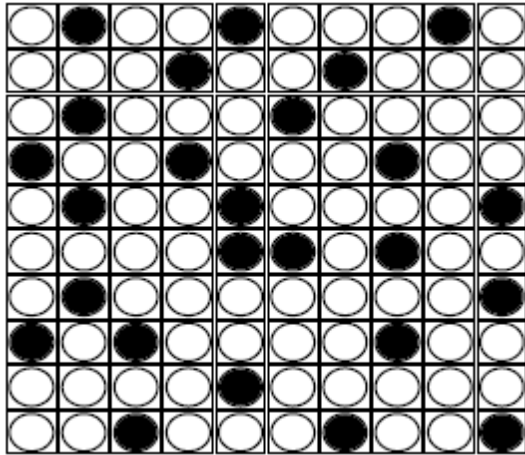
$$\Delta V^M = 0$$

## Energia libera di mescolamento

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Se  $\Delta H^M = 0$  allora

$$\Delta S^M = \Delta S^{comb} = S_{sol}^{comb} - S_1^{comb} - S_2^{comb}$$



Numero di configurazioni

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!}$$



Numero  $W$  dei possibili e distinguibili modi di disporre  $N_1$  molecole di soluto e  $N_2$  di solvente nella soluzione con  $N_0 = N_1 + N_2$

$$W = \frac{N_0!}{N_1! N_2!}$$

Legge di Boltzmann

$$S_{sol}^{comb} = k \ln W \quad \text{con} \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Usando l'approssimazione di Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\Delta S^M = -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

$$x_i = \frac{N_i}{N_0} = \text{frazione molare}$$

$$n_i = \frac{N_i}{N_A} = \text{numero di moli} \quad kN_A = R$$

$$\Rightarrow \Delta G^M = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

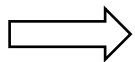
$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_i = G_i - G_i^0 = \mu_i - \mu_i^0 = \left( \frac{\partial \Delta G^M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

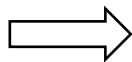
$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i$$

dalla termodinamica

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad \text{con } a_i = \text{attività del componente } i\text{-esimo}$$



$$a_i = x_i$$



soluzione ideale (legge di Raoult)

Dipendenza del potenziale chimico dalla pressione (T=costante)

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS$$

$$dE = dQ - dW = TdS - PdV$$

quindi

$$dG = VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = V_1$$

$$\int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_P^{P+\Pi} V_1 dP$$

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -V_1 \Pi$$

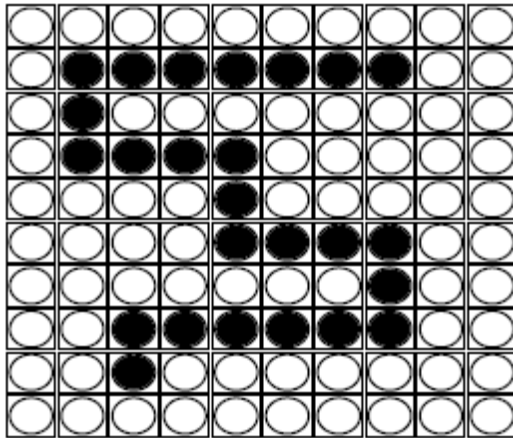
$$-V_1 \Pi = RT \ln x_1 = RT \ln(1 - x_2)$$

espandendo in serie con  $x_2 = \frac{c_2 V_1}{M_2}$

$$\frac{\Pi}{c_2} = RT \left( \frac{1}{M_2} + \frac{V_1}{2M_2^2} c_2 + \dots \right)$$

$$A_2 = \frac{V_1}{2M_2^2} \quad \text{secondo coefficiente del viriale}$$

# Molecole polimeriche



○ Solvente ● Segmento di catena

Contare le configurazioni  
è più difficile ma la soluzione  
venne proposta da Flory e Huggings

## Teoria di Flory-Huggins

$$\varphi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \quad \varphi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \quad \text{con} \quad r = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta G^M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2)$$

$$\chi = \frac{z\Delta g}{kT} \quad \text{parametro di interazione}$$



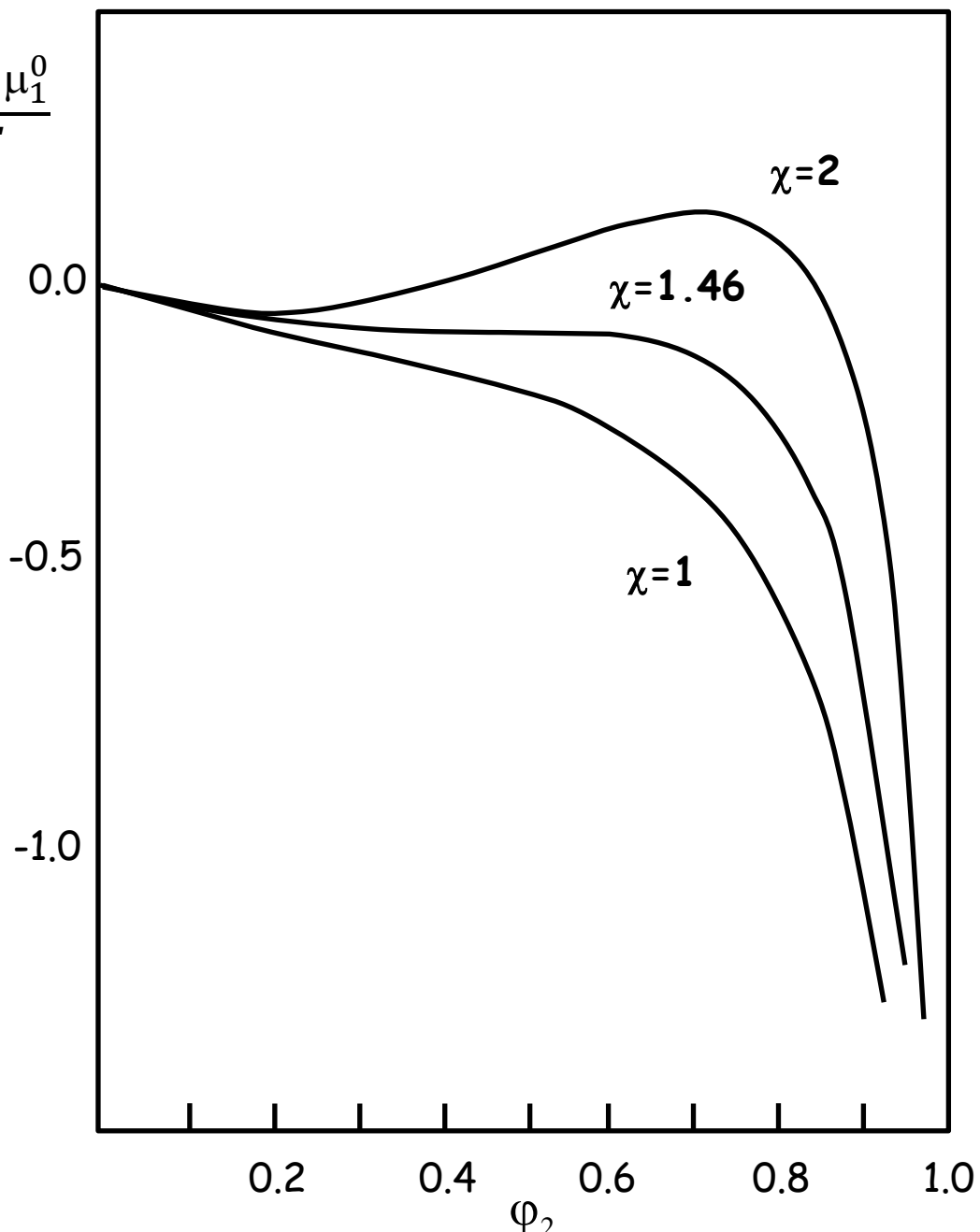
$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[ \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

$$\frac{\Pi}{c_2} = RT \left( \frac{1}{M_2} + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \frac{V_1}{M_0^2} c_2 + \dots \right)$$

con  $M_0 = M_2 / r$   $\phi_2 = \frac{c_2 V_1}{M_0}$

# Separazione di fasi (precipitazione frazionata)

$$\Delta G^M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2)$$
$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[ \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right]$$



## Separazione di fasi (precipitazione frazionata)

se  $\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2}\right) = 0$  per due diversi valori di  $\varphi_2$

allora esistono 2 fasi in equilibrio

se  $\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2}\right) = 0$  e  $\left(\frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2^2}\right) = 0$  per lo stesso valore di  $\varphi_2$

viene calcolato per  $\varphi_{2c}$  il parametro critico  $\chi_c$

$$\varphi_{2c} = \frac{1}{1 + r^{1/2}}$$

$$\chi_{2c} = \frac{1}{2} + \frac{1}{r^{1/2}} + \frac{1}{2r}$$

$$\mathbf{T_1 \quad \chi_1 < \chi_c^{(1000)} \text{ e } \chi_1 < \chi_c^{(500)}}$$

$$\mathbf{r = 1000 \Rightarrow \chi_c^{(1000)} = 0.532}$$

$$\mathbf{T_2 < T_1 \quad \chi_2 > \chi_c^{(1000)} \text{ e } \chi_2 < \chi_c^{(500)}}$$

$$\mathbf{r = 500 \Rightarrow \chi_c^{(500)} = 0.546}$$

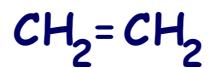
# *Peso Molecolare*

"Drop the idea of large molecules.  
Organic molecules with a molecular  
weight higher than 5000 do not exist."  
—Advice given to Hermann Staudinger

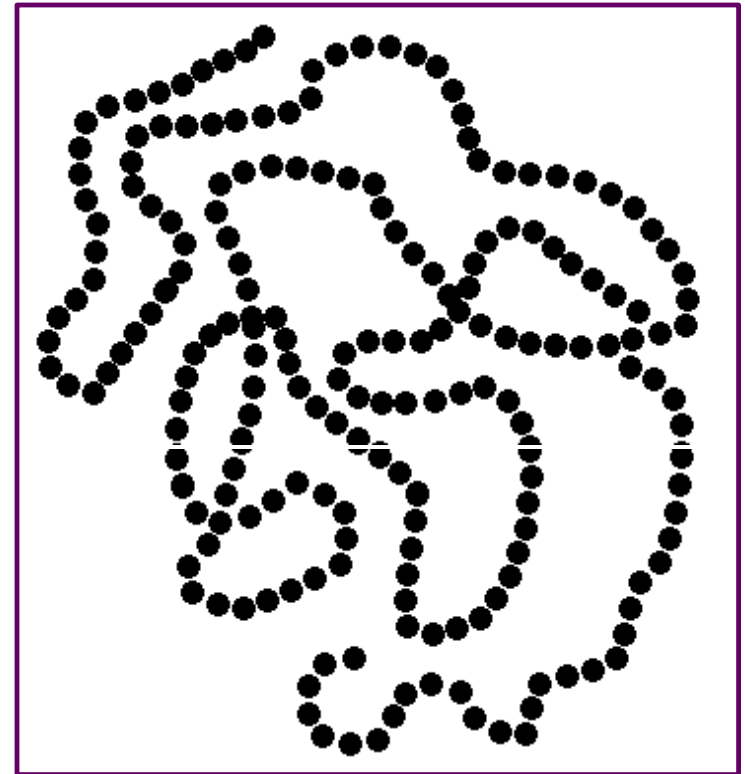
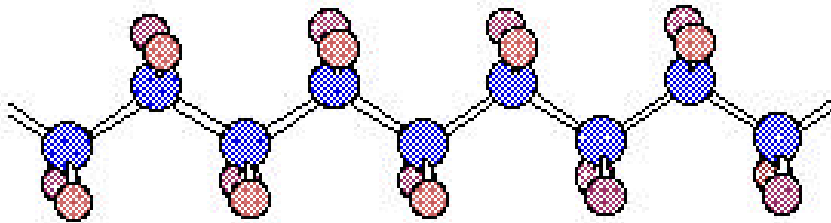
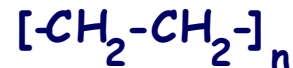
# Quanto sono grandi i polimeri?

Contiamo le palline della catena a destra  
Immaginiamo che ogni pallina sia una unità di etilene

Etilene



Polietilene



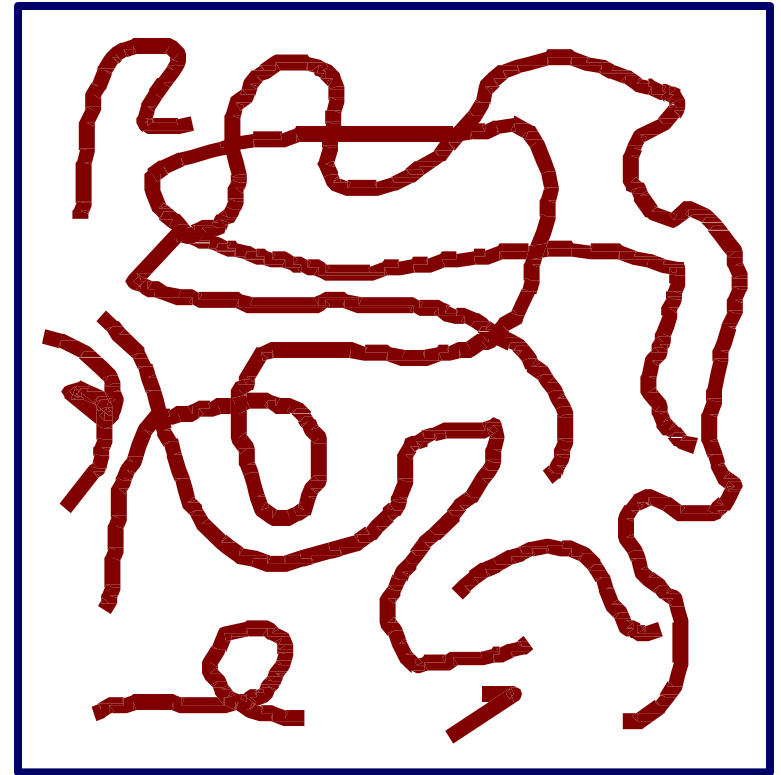
Ci sono 200 unità nella catena quindi  
il peso molecolare è solo 5600 (=28 x 200)

# Distribuzione dei pesi molecolari

I polimeri hanno catene di lunghezza elevata, ma hanno anche una distribuzione della lunghezza delle catene

E' necessario definire un valore medio per il peso molecolare e ci sono molti modi di fare una media

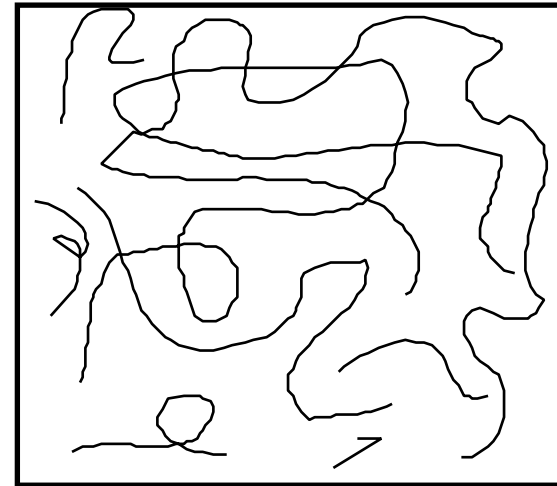
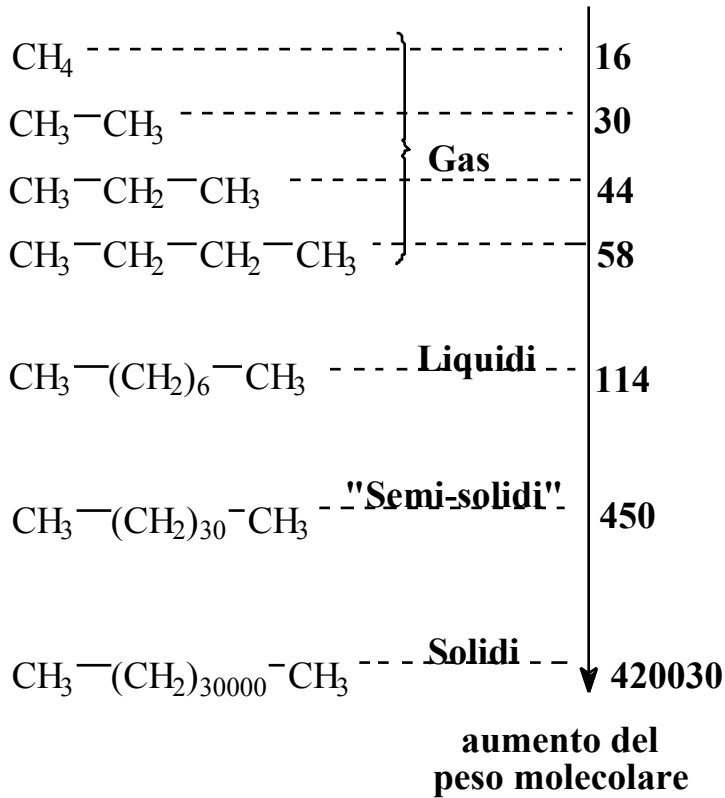
Metodi sperimentali diversi consentono di determinare diversi tipi di media



# Peso molecolare

Come il peso molecolare influenza le proprietà delle sostanze

Per i polimeri c'è una  
*Distribuzione delle lunghezze*



Bisogna definire il  
*Grado di polimerizzazione medio* ( $\overline{DP}$ )  
Numero medio di unità costitutive nella catena

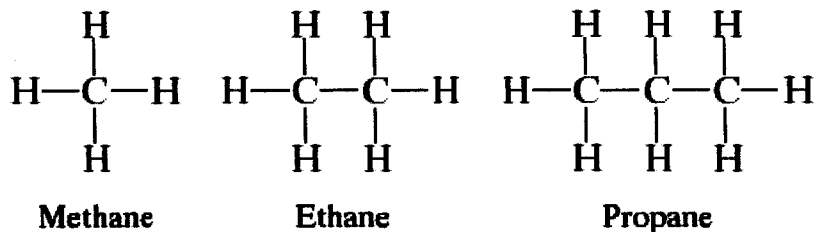
e un  
*Peso molecolare medio* ( $\overline{M}$ )  
Il grado di polimerizzazione medio per il peso molecolare dell'unità costitutiva,  $M_0$

**Peso molecolare:**

$$(\# \text{ C atomi} \times 12) + (\# \text{ H atomi} \times 1)$$



## Normal alkane hydrocarbon series



These compounds have the general structure

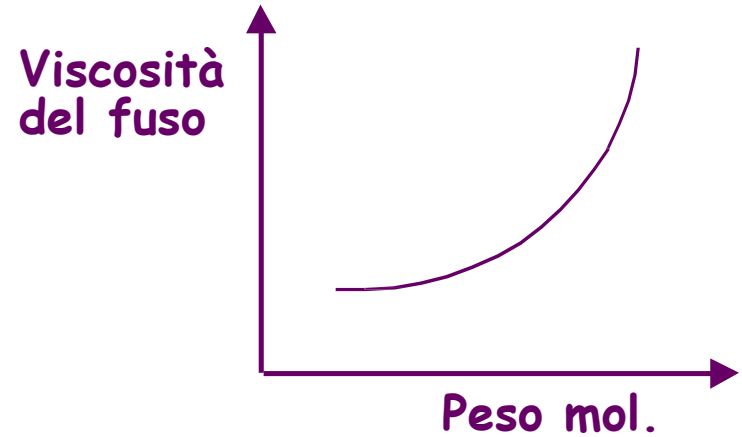
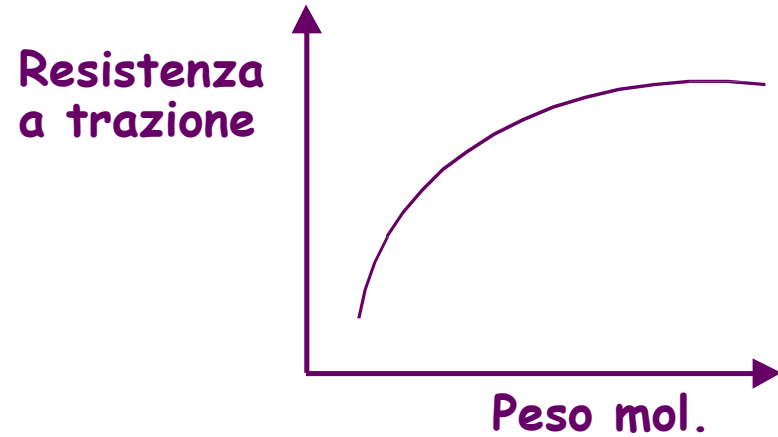


**Table 1.1 Properties of the alkane/polyethylene series**

Number of Carbons in Chain	State and Properties of Material	Applications
1-4	Simple gas	Bottled gas for cooking
5-11	Simple liquid	Gasoline
9-16	Medium-viscosity liquid	Kerosene
16-25	High-viscosity liquid	Oil and grease
25-50	Crystalline solid	Paraffin wax candles
50-1000	Semicrystalline solid	Milk carton adhesives and coatings
1000-5000	Tough plastic solid	Polyethylene bottles and containers
$3-6 \times 10^5$	Fibers	Surgical gloves, bullet-proof vests

# Peso molecolare

Perché è importante?



# Definizione di peso molecolare medio: media numerica e ponderale

Poiché i polimeri presentano una distribuzione della lunghezza delle catene, bisogna definire un peso molecolare medio.

Ma quale media scegliere?

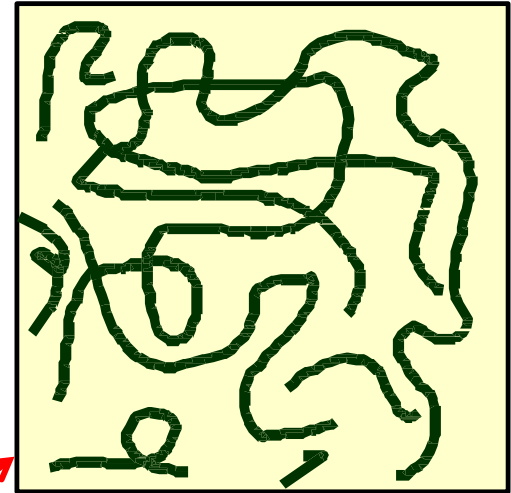
## Esempio

Supponiamo di avere 100 monomeri e di ottenere dalla polimerizzazione 5 catene di polimero.

La lunghezza media delle catene, cioè il grado di polimerizzazione, sarà 20, se il peso molecolare di ogni unità monomerica fosse 100, il peso molecolare medio sarebbe 2000.

Abbiamo trovato la **media numerica**

Potremmo però avere 5 catene di 20 monomeri o, al limite, una catena che ne contiene 96 e 4 monomeri che non hanno reagito, non abbiamo nessuna informazione sulla **distribuzione** del peso molecolare.

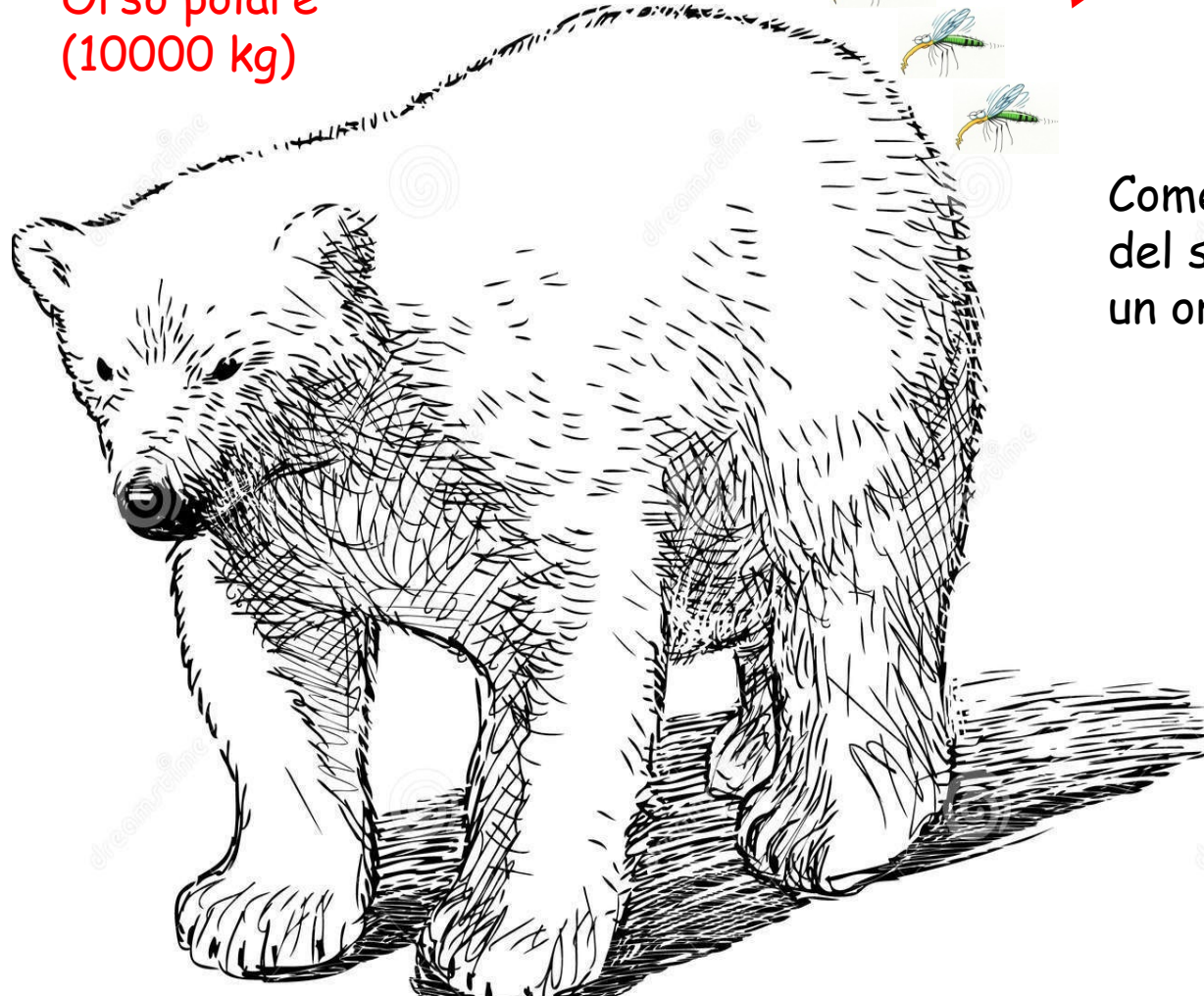


$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

# Media numerica e ponderale

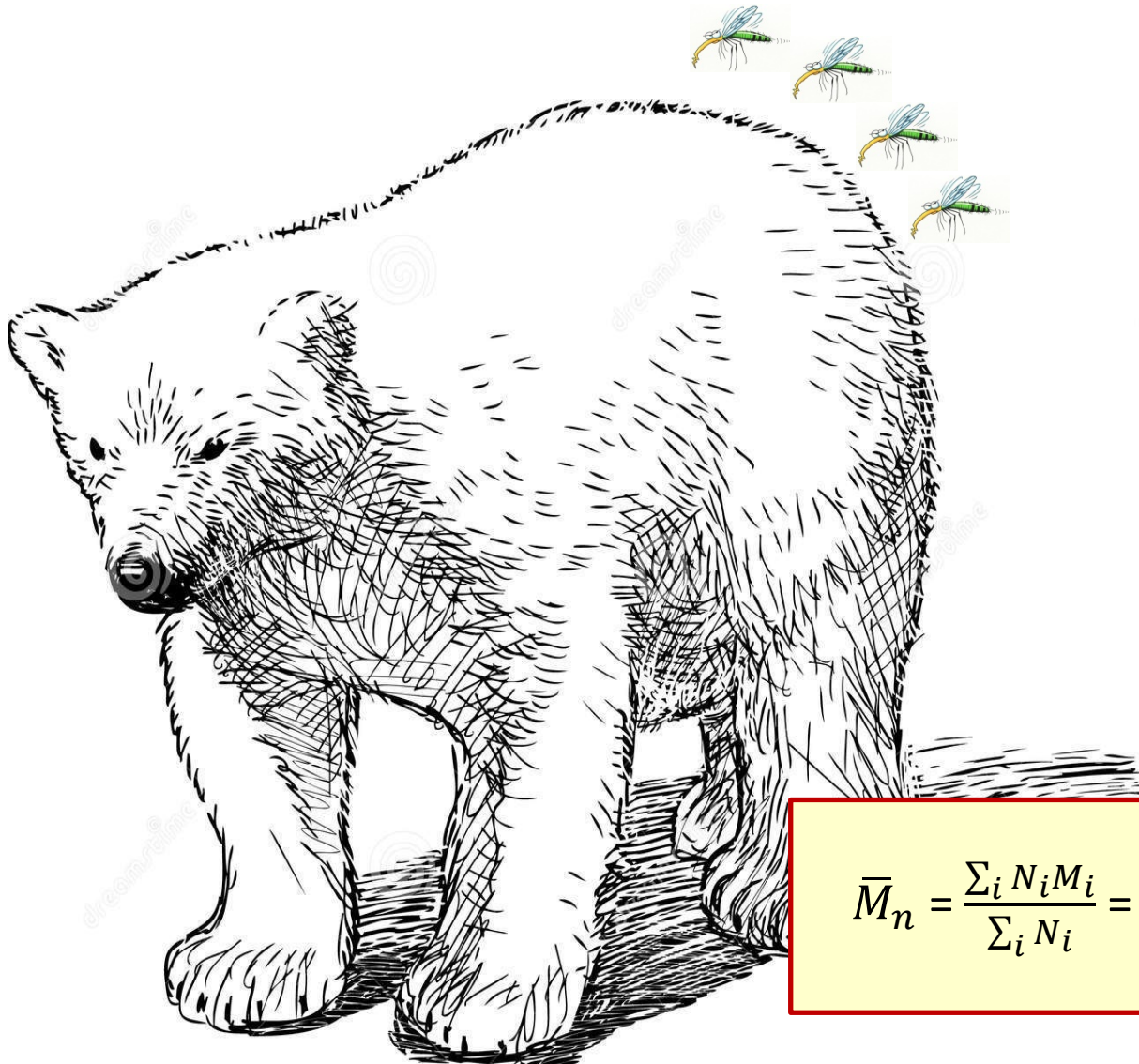
Zanzare (1 kg)

Orso polare  
(10000 kg)



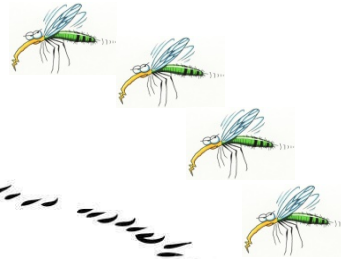
Come si calcola il peso medio del sistema costituito da un orso polare e 4 zanzare?

# Definizione di peso molecolare medio: media numerica



$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{[1 \times 10000] + [4 \times 1]}{4 + 1} \sim 2000$$

# Definizione di peso molecolare medio: media ponderale



$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{[10000 \times 10000] + [4 \times 1]}{10000 + 4} \sim 10000$$

# Definizione di peso molecolare medio: media numerica e ponderale

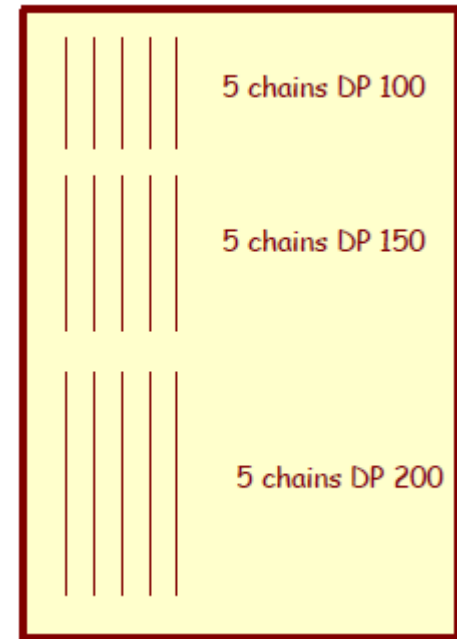
## Esempio

Supponiamo di avere ottenuto dalla polimerizzazione 5 catene di polimero (grado di polimerizzazione) di lunghezza 100, 5 catene di lunghezza 150 e 5 catene di lunghezza 200.

Il grado di polimerizzazione medio è 150.

Se il peso molecolare di ogni unità monomerica fosse 100, il peso molecolare medio sarebbe 15000.

Abbiamo determinato il peso molecolare medio numerico



$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$



## Definizione di peso molecolare medio: media numerica e ponderale

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{[5 \times 10000] + [5 \times 15000] + [5 \times 20000]}{5 + 5 + 5} = 15000$$

Quanto vale il peso molecolare medio ponderale?



# Definizione di peso molecolare medio: media numerica e ponderale

Peso molecolare medio ponderale



$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{[5 \times 10000^2] + [5 \times 15000^2] + [5 \times 20000^2]}{[5 \times 10000] + [5 \times 15000] + [5 \times 20000]} \sim 16000$$

Il peso molecolare medio ponderale è maggiore di quello medio numerico, questo vale in generale tranne quando le catene hanno tutte la stessa lunghezza (polimero monodisperso). Il rapporto tra le due medie è l'**indice di polidispersità**

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1$$

# Definizione di peso molecolare medio: altre medie

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

dalla **media numerica** si ottiene quella ponderale moltiplicando ogni termine per  $M_i$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

da **media ponderale** si ottiene la media z moltiplicando ogni termine per  $M_i$

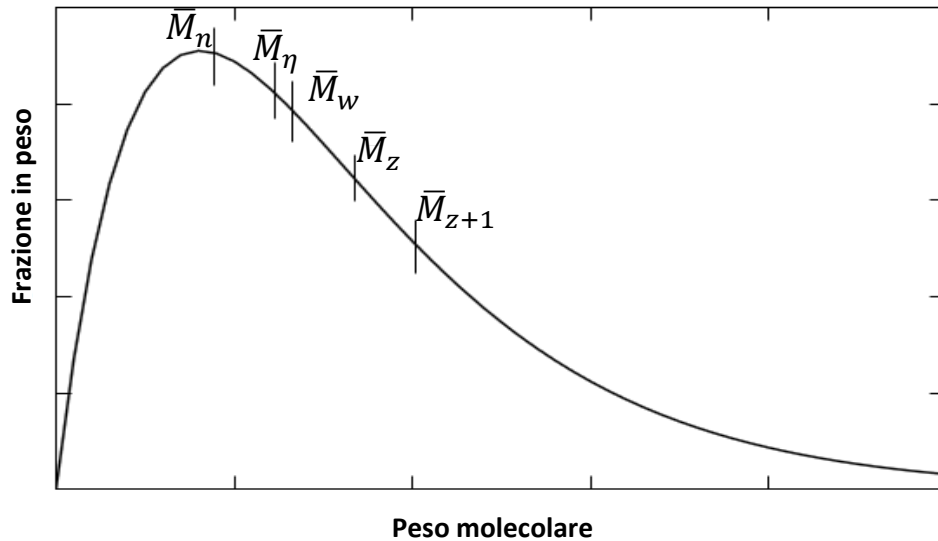
$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

proseguendo si possono ottenere altre medie di ordine superiore

un'altra media accessibile ai metodi sperimentali è la **media viscosimetrica**

$$\bar{M}_\eta = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a} = \left( \sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a}$$

# Definizione di peso molecolare medio: distribuzione dei pesi molecolari



$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i$$

con  $n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$  frazione numerica

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

con  $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$  frazione ponderale

# METODI PER LA DETERMINAZIONE DEI PESI MOLECOLARI

A S S O L U T I	Analisi gruppi terminali	$\bar{M}_n$
	Osmometria	$\bar{M}_n$
	Altre proprietà colligative	$\bar{M}_n$
	Light scattering	$\bar{M}_w$
	Ultra-centrifugazione	$\bar{M}_w, \bar{M}_z$
R E L A T I V I	Viscosimetria	$\bar{M}_\eta \sim \bar{M}_w$
	GPC	Distribuzione

# Analisi gruppi terminali

La determinazione del peso molecolare medio numerico può essere effettuata mediante l'analisi dei gruppi terminali

Requisiti per poter utilizzare l'analisi dei gruppi terminali:

1. Il numero di gruppi terminali deve poter essere misurato con un'analisi quantitativa (titolazione o spettroscopia)
2. Numero di gruppi terminali per catena deve essere noto
3. Non ci devono essere gruppi funzionali che possono interferire con l'analisi dei gruppi terminali (o i loro effetti devono essere corretti).
4. La concentrazione dei gruppi terminali deve essere sufficientemente alta per permettere una misura precisa.

In pratica l'analisi dei gruppi terminali è limitata a polimeri di struttura ben nota, gruppi terminali distinguibili e basso peso molecolare

# Proprietà colligative

Proprietà di una soluzione (solvente + soluto) che nel caso di diluizione elevata dipendono **soltanto dal numero di molecole di soluto** e non dal tipo o delle dimensioni del soluto

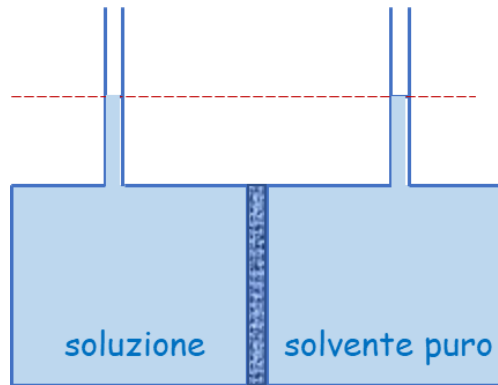
Per una concentrazione nota di soluto, la misura delle proprietà colligative permette quindi di determinare il peso medio numerico del soluto

I quattro principali effetti colligativi sono:

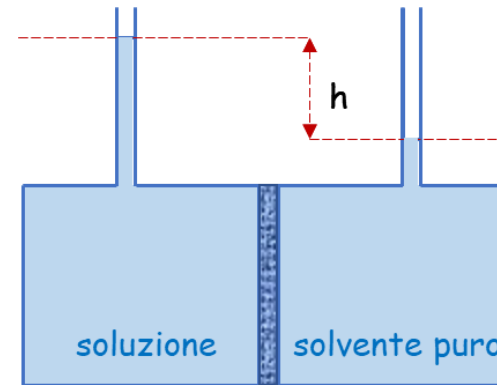
1. Pressione osmotica : i.e. variazione del potenziale chimico della soluzione (osmometria)
2. Abbassamento della temperatura di congelamento (crioscopia)
3. Innalzamento della temperatura di ebollizione (ebullioscopia)
4. Abbassamento della tensione di vapore

# Osmometria a membrana

Basata sulla misura della pressione osmotica relativa a due soluzioni con diverse concentrazioni separate da una membrana semipermeabile



condizioni iniziali



condizioni di equilibrio

Potenziale chimico del solvente nella soluzione minore che nel solvente puro



Passaggio molecole di solvente attraverso la membrana

Questo aumento di pressione (pressione osmotica) ha per effetto di innalzare il potenziale chimico del solvente nella soluzione

- Aumento livello di liquido nel capillare sopra la soluzione
- Diminuzione livello del liquido nel capillare sopra il solvente

Pressione osmotica ( $\Pi$ ) della soluzione è pari a:

$$\Pi = g\rho h$$

$g$ : accelerazione gravità

$\rho$ : densità della soluzione

(considerata uguale alla densità del solvente)

Per soluzioni diluite la pressione osmotica è espressa come:

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + A_4c^3 + \dots \right)$$

$c$ : concentrazione del soluto;  $M$ : peso molecolare del soluto

$A_2, A_3, \dots$ : secondo, terzo, ....., coefficiente dell'espansione in serie del viriale

Per le soluzioni polimeriche diluite (in osmometria si usano concentrazioni  $\leq 10^{-2}$  g/cc)  
è possibile trascurare i termini di grado superiori al secondo

**In molti casi possibile trascurare anche il termine di secondo grado**



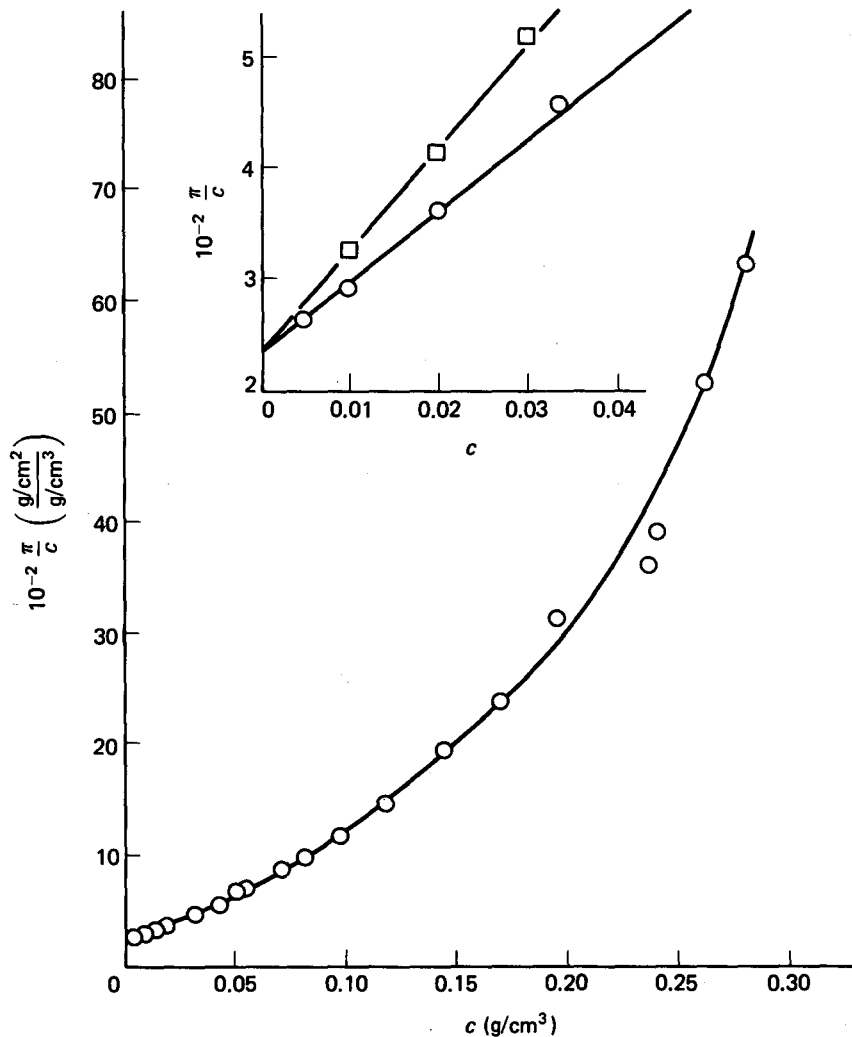


Fig. 14.4 Concentration dependence of the osmotic pressure of polyisobutylene-chlorobenzene solutions. [Reproduced from J. Leonard and H. Daoust, *J. Polymer Sci.*, **57**, 53 (1962); with permission of John Wiley & Sons, Inc., New York.]  $\circ$ , 25°C;  $\square$ , 40°C.

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \frac{V_1}{M_0^2} c + \dots \right)$$

$V_1$  = volume molare parziale del solvente

$$\chi = \frac{z\Delta g}{kT} \text{ parametro di interazione}$$

$k$  = costante di Boltzmann,  $z$  = numero primi vicini,  $\Delta g$  = variazione energia di contatto

con  $M_0 = M/r$   $r$  = grado di polimerizzazione

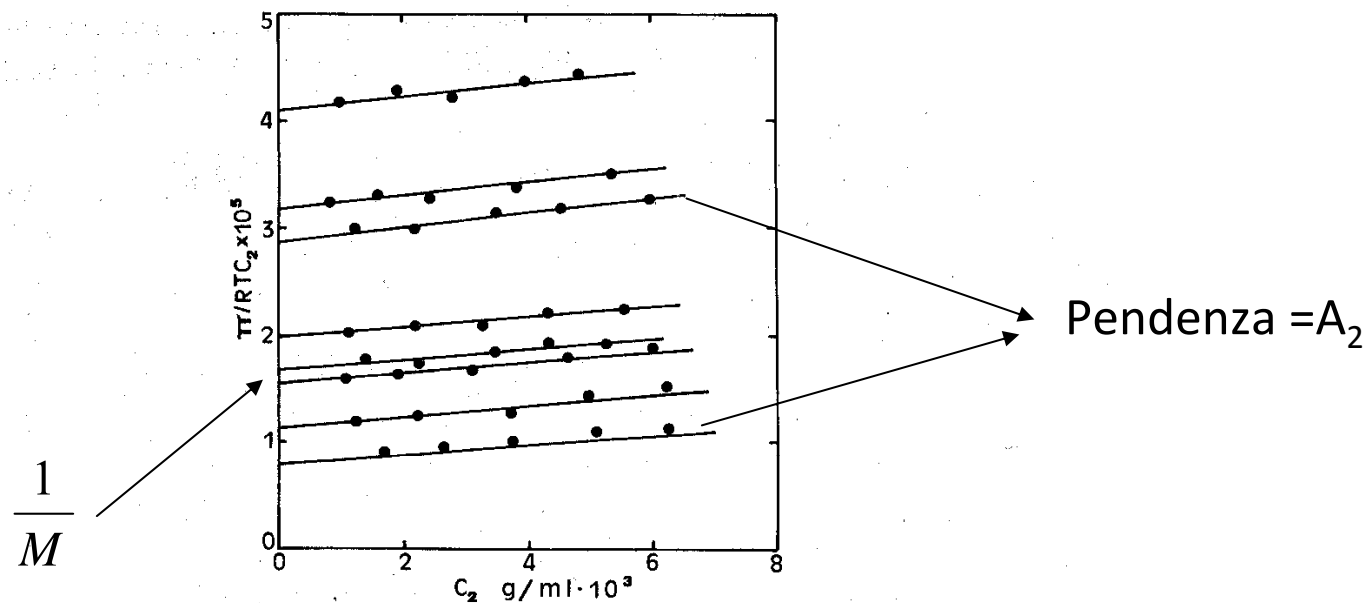
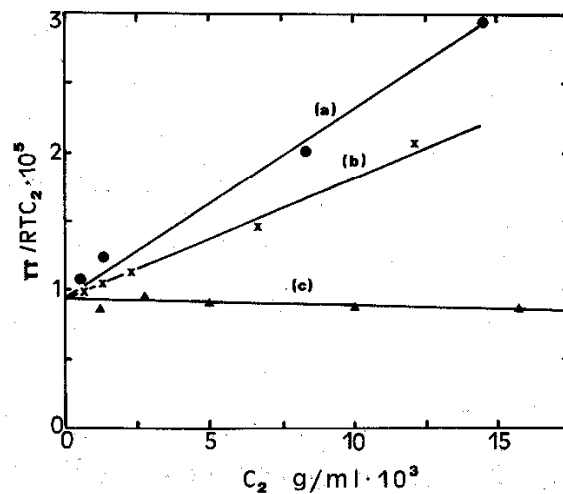


Fig. 2.2.1a - Diagramma di  $\frac{\pi}{RT C_2}$  in funzione di  $C_2$  (secondo l'eq. 2.2.4) per frazioni di acetato di cellulosa a diverso peso molecolare in soluzione di acetone.



Cambiando solvente, la pendenza  $A_2$  cambia ma l'intercetta  $\frac{1}{M}$  rimane costante

Fig. 2.2.1b - Diagramma di  $\frac{\pi}{RT C_2}$  in funzione di  $C_2$  per una frazione di acetato di cellulosa in diversi solventi: 1) acetone; 2) metanolo; 3) nitrobenzene.

Se non si può trascurare il termine di secondo grado

$$A_3 = \frac{1}{4} A_2^2 M$$

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{2} A_2 M c\right)$$

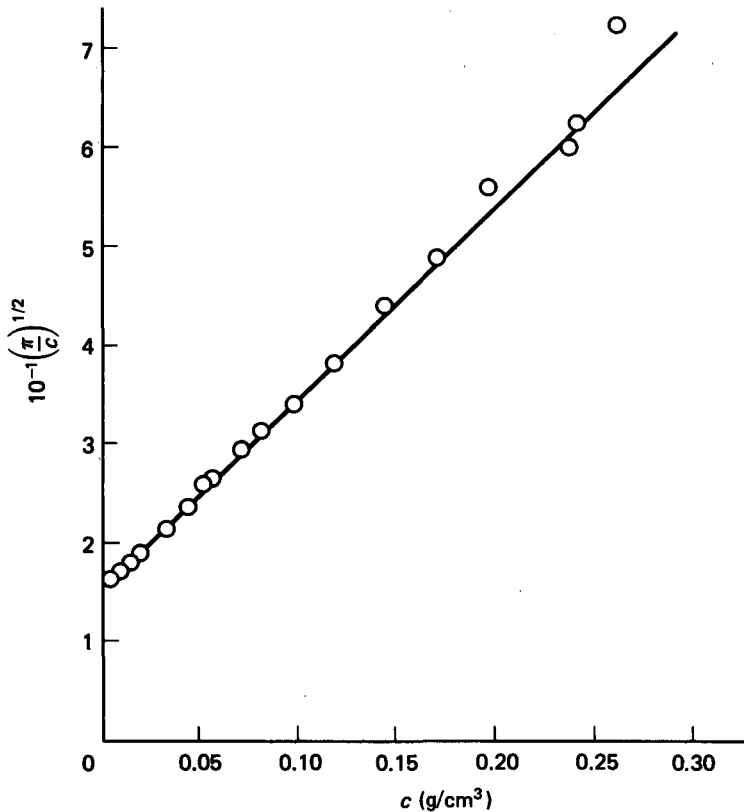


Fig. 14.5 Concentration dependence of the square root of the reduced osmotic pressure of polyisobutylene-chlorobenzene solutions. [Reproduced from J. Leonard and H. Daoust, *J. Polymer Sci.*, 57, 53 (1962); with permission of John Wiley & Sons, Inc., New York.]

## Limiti di applicabilità degli osmometri a membrana

$\frac{\Pi}{c}$  è inversamente proporzionale al peso molecolare

→ **Limite superiore dei pesi molecolari è determinato dalla minima differenza di pressione misurabile**

$\Delta h_{\min} = 0.025 \text{ cm} \rightarrow \Pi_{\min} = 245 \text{ Pa} \rightarrow M_n^{\max} = 10^7 \text{ g/mol}$   
(in pratica il valore massimo è di alcuni milioni)

• Limite inferiore è determinato dalla permeabilità della membrana verso le molecole più piccole

Le membrane generalmente impiegate (cellulosa rigenerata o acetato di cellulosa) sono **permeabili a macromolecole di peso inferiore a  $10^4$**

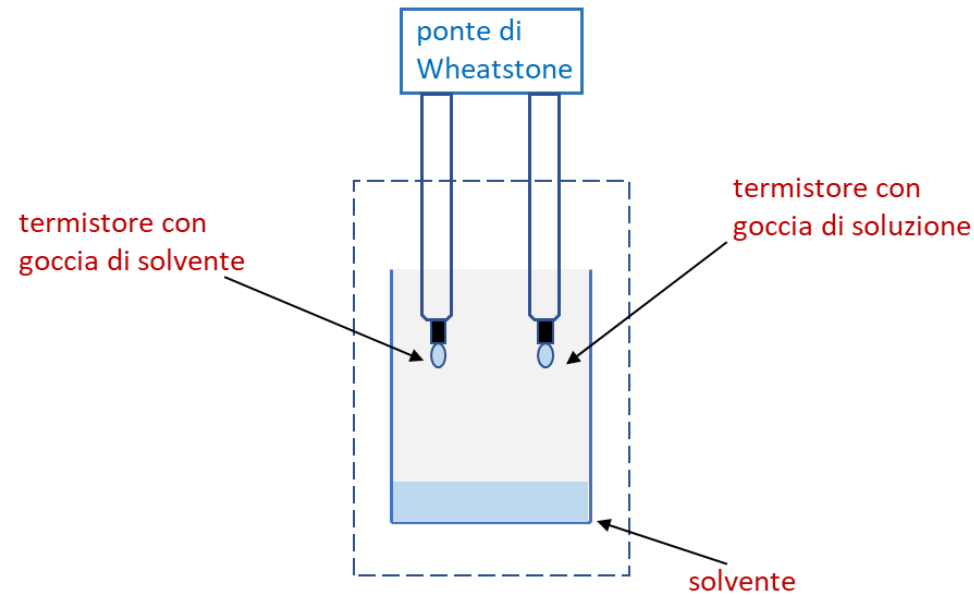
Polimero con  $M_n = 50000$  può presentare una frazione significativa di molecole con peso inferiore al limite di permeabilità della membrana



Pesi molecolari errati per eccesso

**Osmometri a tensione di vapore sono stati sviluppati per pesi molecolari di alcune  $10^4 \text{ g/mol}$**

# Osmometria a tensione di vapore



Solvente della goccia di soluzione ha una tensione di vapore minore della pressione parziale del solvente nel vapore della camera



Solvente condensa sulla goccia di soluzione liberando calore di condensazione



Temperatura del termistore aumenta modificando la resistenza

La pressione osmotica è pari a:

$$\Pi = K\Delta\Omega \quad \Delta\Omega: \text{variazione di resistenza}$$

$$\longrightarrow \frac{\Delta\Omega}{c} = \frac{RT}{K} \left( \frac{1}{M} + A_2c \right)$$

K è una costante strumentale determinata mediante taratura

- **Limite superiore:** imposto dalla sensibilità degli strumenti  
30000 g/mol corrisponde ad una differenza di temperatura  $\Delta T = 10^{-5} \text{ °C}$  c.a.
- **Limite inferiore:** 100 g/mol  
Volatilità del soluto deve essere trascurabile rispetto a quella del solvente

**è complementare dell'osmometria a membrana**



# Peso molecolare da osmometria é medio numerico

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$c \rightarrow 0 \quad \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}$$

$i, N_i, M_i$

$$\frac{\pi_i}{c_i} = \frac{RT}{M_i}$$

Frazione i-esima

$$\pi_i = RT \frac{c_i}{M_i}$$

$$\pi = \sum_i \pi_i = RT \sum_i \frac{c_i}{M_i}$$

Frazione ponderale

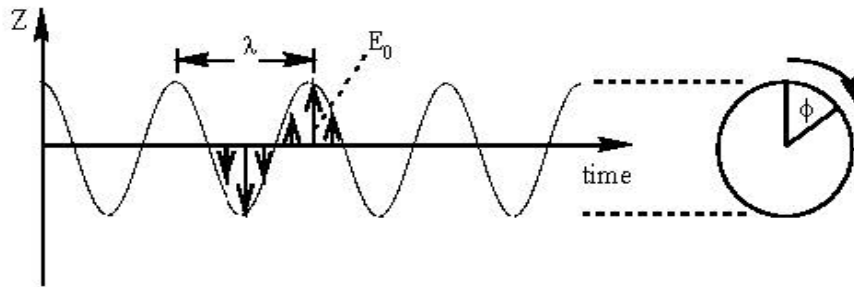
$$c_i = N_i M_i / V$$

$$c = \sum_i N_i M_i / V$$

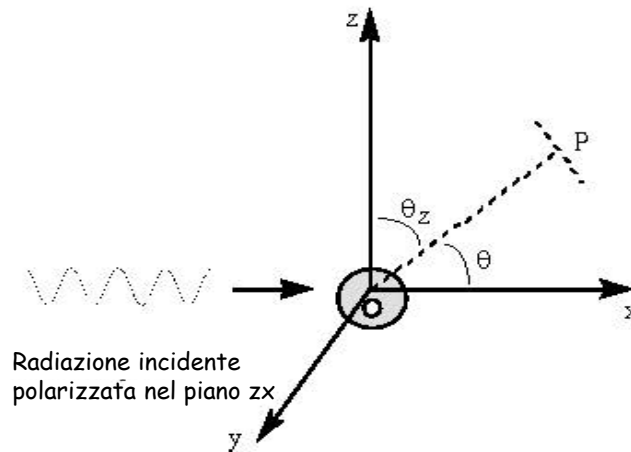
$$c_i / c = N_i M_i / \sum_i N_i M_i = w_i$$

$$\frac{\pi}{c} = RT \sum_i \frac{c_i / M_i}{c} = RT \frac{\sum_i N_i M_i / M_i}{\sum_i N_i M_i} = RT \frac{\sum_i N_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

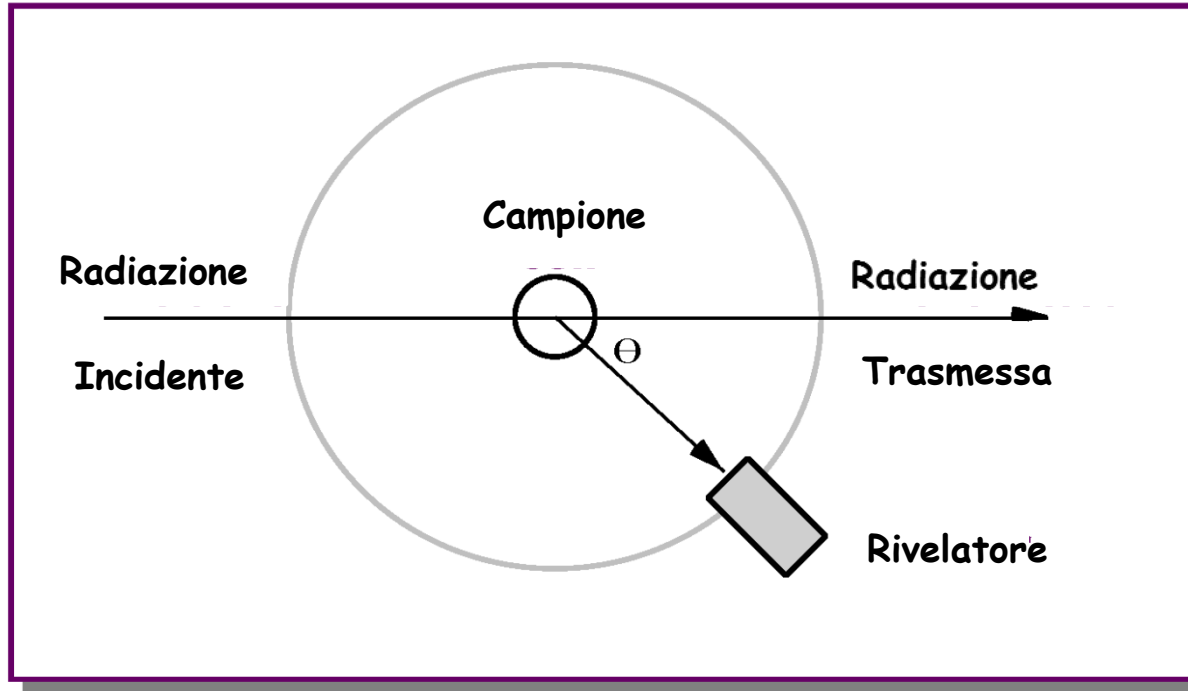
# Light Scattering



Campo elettrico associato alla radiazione



Descrizione classica: il campo elettrico della radiazione incidente induce oscillazioni degli elettroni che formano dipoli elettrici oscillanti che emettono in tutte le direzioni

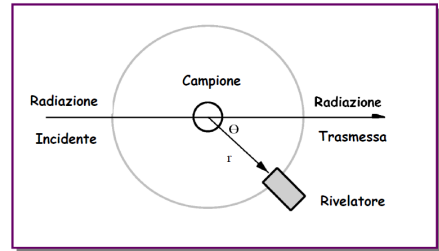


**SORGENTE**

**LAMPADA A VAPORI DI Hg + FILTRO**    **BLU = 435 nm; VERDE = 545 nm**

**LASER He-Ne**

**ROSSO = 633 nm**



Singola molecola (Rayleigh)

$$I_{\vartheta} = \frac{8\pi^4 I_0 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \vartheta)$$

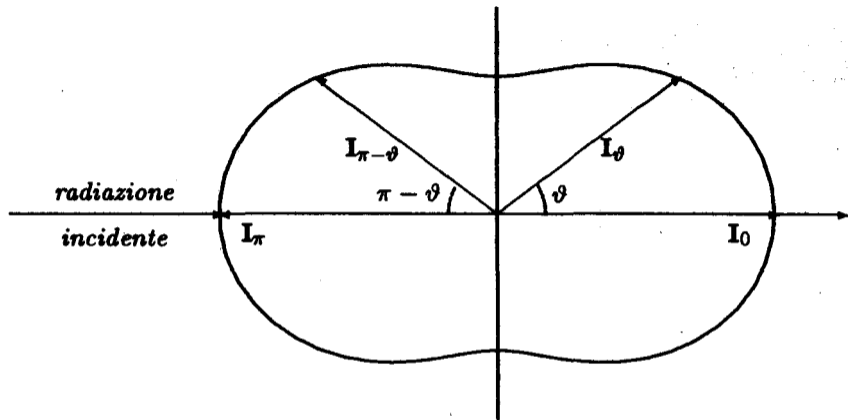


Figura 6.4. Diagramma polare dell'intensità della luce diffusa da un gas costituito da molecole piccole rispetto a  $\lambda$ : l'intensità della luce ad angolo di diffusione  $\vartheta$  è proporzionale al vettore dal centro del diagramma, ad angolo  $\vartheta$  con la direzione del raggio incidente.

$\frac{N_A \rho}{M}$  molecole per unità di volume (non c'è interferenza)

$$I_{\vartheta}^0 = \frac{8\pi^4 I_0 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} \frac{N_A \rho}{M} (1 + \cos^2 \vartheta)$$

Rapporto di Rayleigh

$$R_{\vartheta} = \frac{I_{\vartheta} r^2}{I_0} \frac{1}{(1 + \cos^2 \vartheta)}$$

$\Rightarrow$

$$R_{\vartheta}^0 = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \frac{N_A \rho}{M}$$

Per soluzioni (Debye)

$$R_g^0 = \frac{8\pi^4 \alpha^2 N_A c}{\lambda^4 M} \left[ \frac{RT}{M \left( \frac{\partial \pi}{\partial c} \right)} \right]$$

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} \tilde{n}_1 \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right) \frac{M}{N_A}$$

$$\Rightarrow \frac{K^* c}{R_g^0} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots$$

$$K^* = \frac{2\pi}{N_A \lambda^4} \left[ \tilde{n}_1 \left( \frac{\partial \tilde{n}}{\partial c} \right) \right]^2$$



# Peso molecolare da light scattering è medio ponderale

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$c \rightarrow 0 \quad \frac{K^* c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \quad \frac{R_\theta}{c} = K^* M$$

$$i, N_i, M_i$$

$$\frac{R_{\theta,i}}{c_i} = K^* M_i$$

Frazione i-esima

$$R_{\theta,i} = K^* c_i M_i$$

$$R_\theta = \sum_i R_{\theta,i} = K^* \sum_i c_i M_i$$

$$c_i = N_i M_i / V$$

$$c = \sum_i N_i M_i / V$$

$$c_i / c = N_i M_i / \sum_i N_i M_i = w_i$$

Frazione ponderale

$$\frac{R_\theta}{c} = K^* \sum_i \frac{c_i M_i}{c} = K^* \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = K^* \bar{M}_w$$

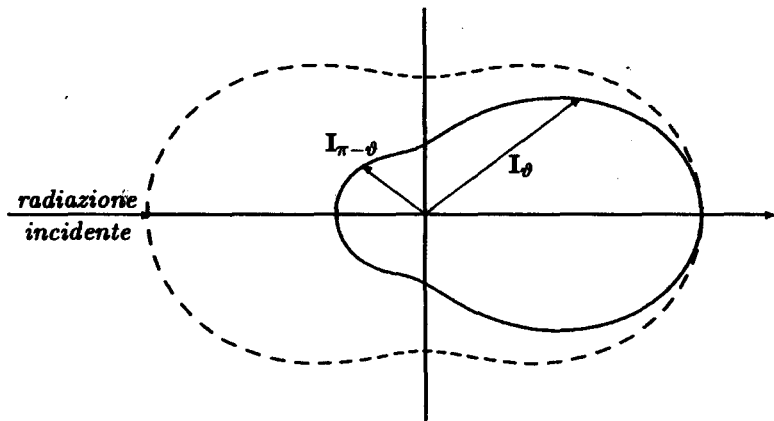
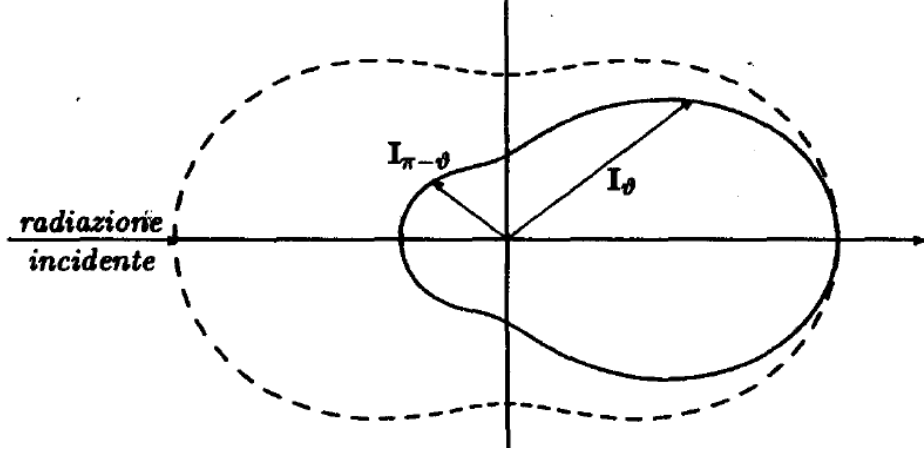


Figura 6.6. Diagramma polare dell'intensità della luce diffusa da una particella di dimensioni comprese tra  $\lambda/20$  e  $\lambda/2$ . Per confronto è mostrato (curva tratteggiata) il diagramma della Figura 6.4, relativo ad una particella di dimensioni inferiori a  $\lambda/20$ .



$$\lambda/20 < \text{dimensioni molecole} < \lambda/2$$

Funzione di diffusione

$$P(\vartheta) = \frac{R_{\vartheta}}{R_{(\vartheta=0)}} = \frac{R_{\vartheta}}{R_{\vartheta}^0}$$

$c \rightarrow 0$

$$\frac{K^* c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{P(\vartheta)M}$$

$\Rightarrow$

$$\frac{K^* c}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{P(\vartheta)M} + 2A_2 c + \dots$$

### 1. Random coil polymer

$$P(\theta) = \frac{2}{v^2} [e^{-v} - (1 - v)]$$

where

$$v = \frac{8}{3}\pi^2 n_0^2 \left( \frac{\overline{S^2}}{\lambda^2} \right) \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$\overline{S^2}$  = Mean-square separation of polymer ends

### 2. Spherical polymer molecules

$$P(\theta) = \left[ \left( \frac{3}{u^3} \right) (\sin u - u \cos u) \right]^2$$

where

$$u = 2\pi \left( \frac{n_0 d}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2}$$

$d$  = Diameter of sphere

### 3. Rigid-rod polymer

$$P(\theta) = \frac{1}{x} S(2x) - \left( \frac{1}{x} \sin x \right)^2$$

where

$$S(x) = \int_0^x \frac{\sin y}{y} dy$$

$$x = 2\pi \left( \frac{Ln_0}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2}$$

$L$  = Length of rod

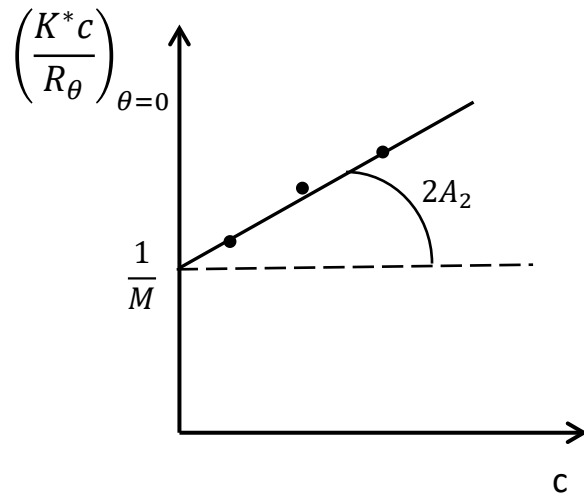
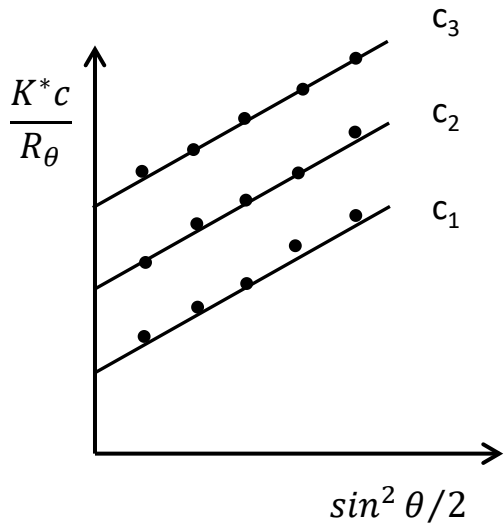
$$\left[ \frac{1}{P(\vartheta)} \right]_{\vartheta \rightarrow 0} = 1 + \frac{q^2}{3} \langle s^2 \rangle$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

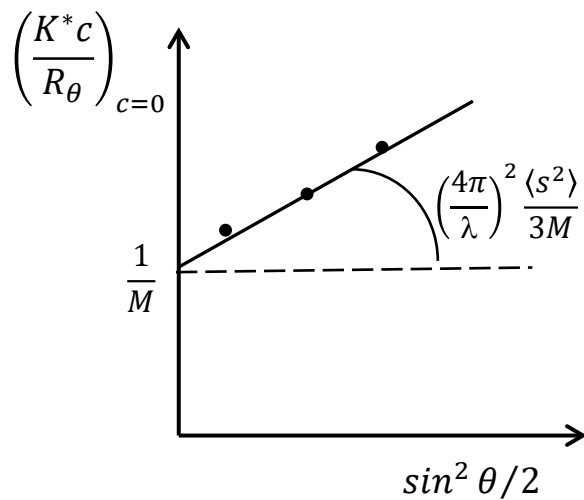
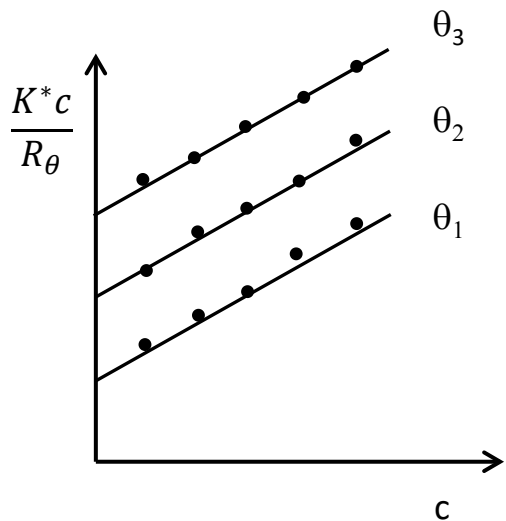
$\langle s^2 \rangle =$  raggio di girazione quadratico medio

$$\frac{K^* c}{R_\vartheta} = \frac{1}{M} + \frac{q^2}{3M} \langle s^2 \rangle + 2A_2 c + \dots$$

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{q^2}{3M} \langle S^2 \rangle + 2A_2c + \dots$$



$$\left(\frac{K^*c}{R_\theta}\right)_{\theta=0} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots$$



$$\left(\frac{K^*c}{R_\theta}\right)_{c=0} = \frac{1}{M} + \frac{q^2}{3M} \langle S^2 \rangle$$

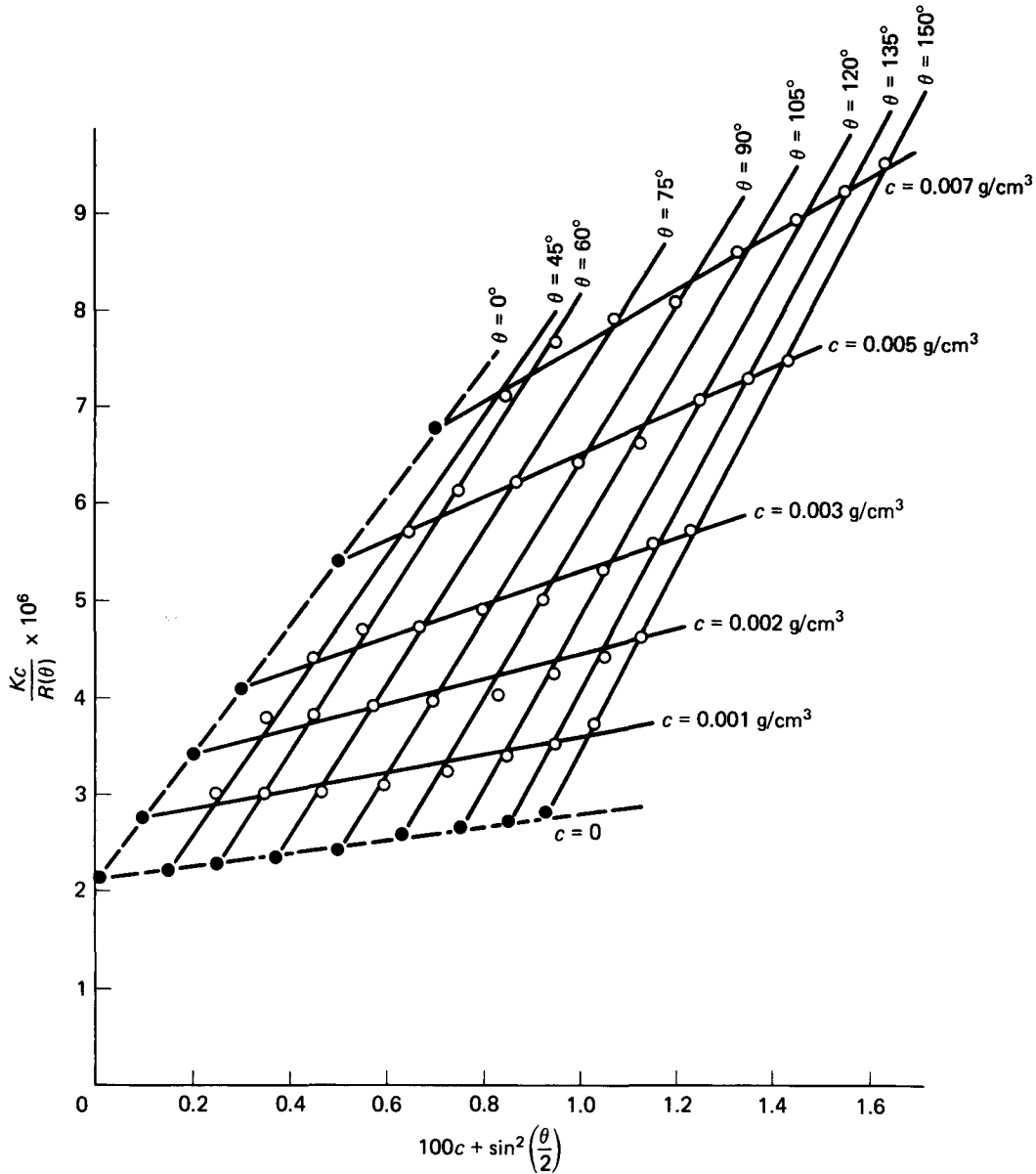


Fig. 14.9 Light-scattering measurements of  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  for solutions of poly(L-lactic acid) in bromobenzene at  $85^\circ\text{C}$ . [Reproduced from A. E. Tonelli and P. J. Flory, *Macromolecules*, 2, 225 (1969); © the American Chemical Society.]

# Viscosimetria

Relazione di Mark-Houwink

$$[\eta] = KM^a$$



VISCOSITA'  $\eta$   $\left(\frac{Ns}{m^2}\right)$

$\eta = \eta_1 + \eta_2 \rightarrow$  viscosità del soluto  
↓  
viscosità solvente  
↓  
viscosità soluzione diluita

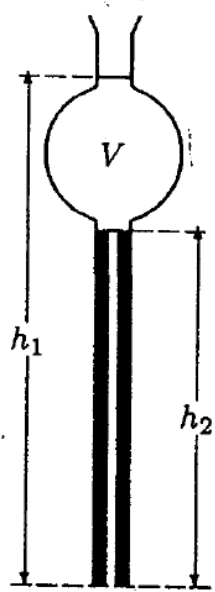
$\frac{\eta}{\eta_1} =$  viscosità relativa  $(\eta_{rel})$

$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1} = \eta_{rel} - 1 =$  viscosità specifica  $(\eta_{sp})$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \text{viscosità ridotta}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right] = \text{viscosità intrinseca}$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = \text{viscosità inerente} \quad (\eta_{in})$$



Relazione di Mark-Houwink

$$[\eta] = KM^a$$

Legge di Poiseuille

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L}$$

dove  $\Delta P = \rho h g$

$$\Rightarrow t = \frac{8\eta L}{\pi \rho g R^4} \int_{h_1}^{h_2} \frac{dV}{h} = C \frac{\eta}{\rho}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]$$

$$\frac{t}{t_1} = \frac{\rho_1 \eta}{\rho \eta_1} = \eta_{rel} = \eta_{sp} + 1$$

Equazione di Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c$$

Equazione di Kraemer

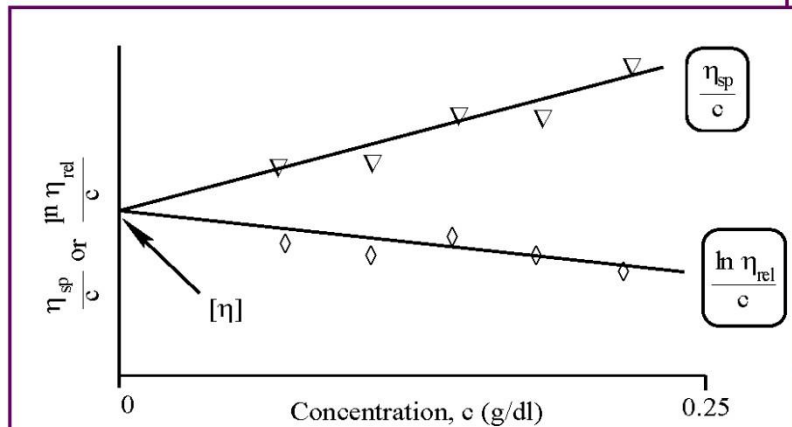
$$\eta_{in} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad \text{con} \quad K' = K - \frac{1}{2}$$

# Determinazione della viscosità intrinseca

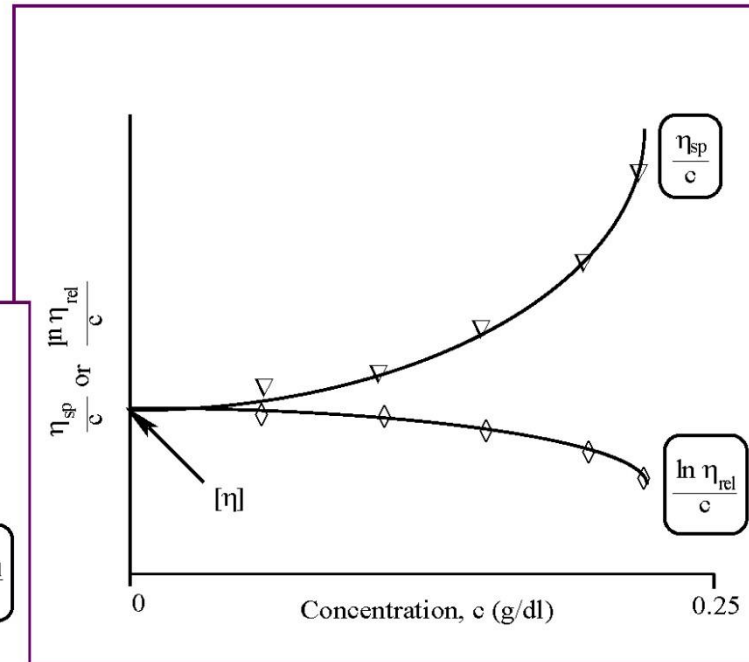
In pratica, si usano due equazioni empiriche di Huggins e Kraemer

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k'' [\eta]^2 c$$



Determinazione grafica della viscosità intrinseca



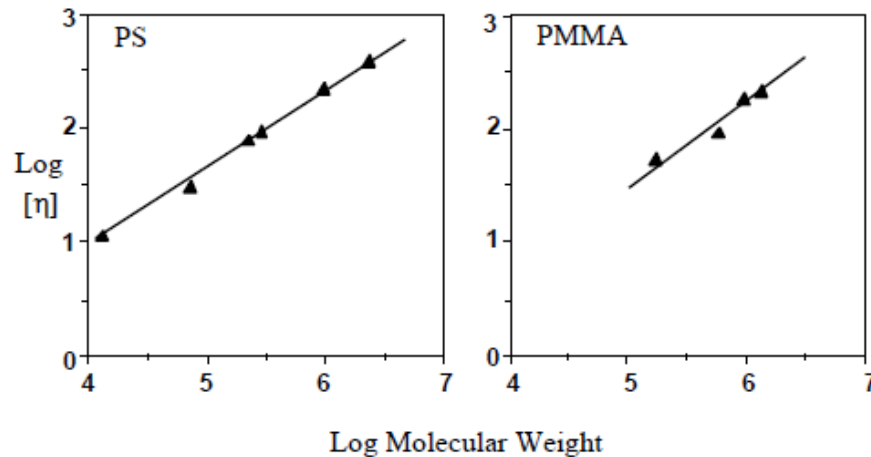
Effetti di interazioni intermolecolari forti

# L'equazione di Mark-Houwink-Sakurada

Relazione tra  
viscosità intrinseca e peso molecolare

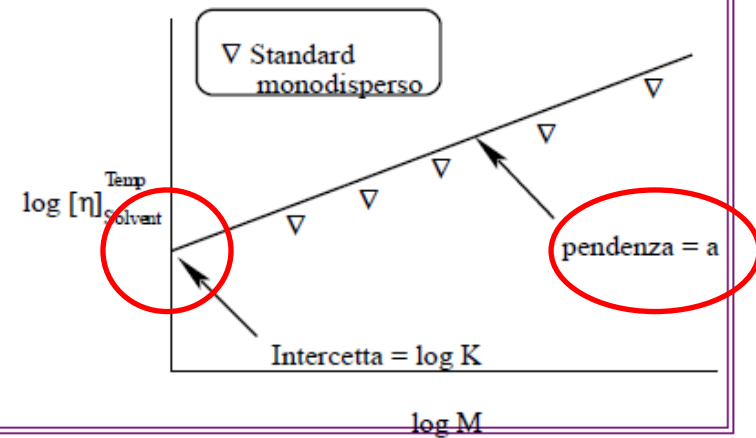
$$[\eta] = KM^a$$

THF a circa 30°C



log [h] versus log M per PS e PMMA.  
da dati di Z.Grubisic, P.Rempp e H.Benoit

Determinazione delle costanti K e 'a'  
di Mark-Houwink-Sakurada



K e 'a' non sono costanti universali,  
ma variano con il polimero,  
il solvente e la temperatura

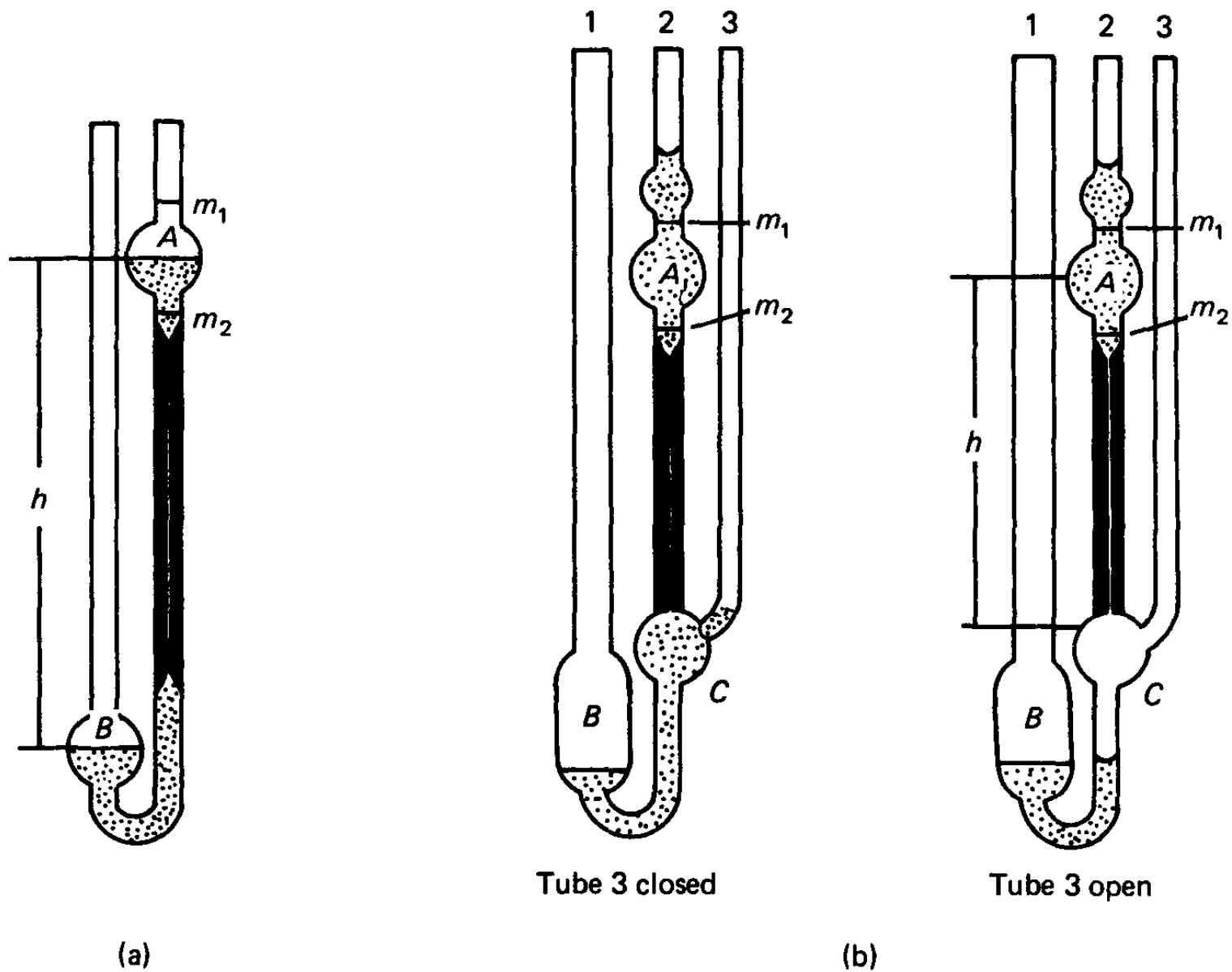


Fig. 15.1 Viscometers commonly used in polymer chemistry. (a) Ostwald viscometer. (b) Ubbelohde viscometer. [Reproduced from L. Ubbelohde, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 85 (1937); with permission of the American Chemical Society, Washington, D.C.]

# Peso molecolare da viscosimetria è medio viscosimetrico

$$\bar{M}_\eta = \left( \sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a}$$

$$c \rightarrow 0 \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \quad \text{con } [\eta] = KM^a$$

$$i, N_i, M_i$$

$$\frac{\eta_{sp,i}}{c_i} = [\eta]_i \quad \text{con } [\eta]_i = KM_i^a$$

Frazione i-esima

$$\eta_{sp,i} = c_i [\eta]_i$$

$$\eta_{sp} = \sum_i c_i [\eta]_i = K \sum_i c_i M_i^a$$

Frazione ponderale

$$c_i = N_i M_i / V$$

$$c = \sum_i N_i M_i / V$$

$$c_i / c = N_i M_i / \sum_i N_i M_i = w_i$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \sum_i \frac{c_i M_i^a}{c} = K \sum_i w_i M_i^a \Rightarrow \bar{M}_\eta = \left( \sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a}$$

$$\bar{M}^a$$



# Frazionamento tramite GPC

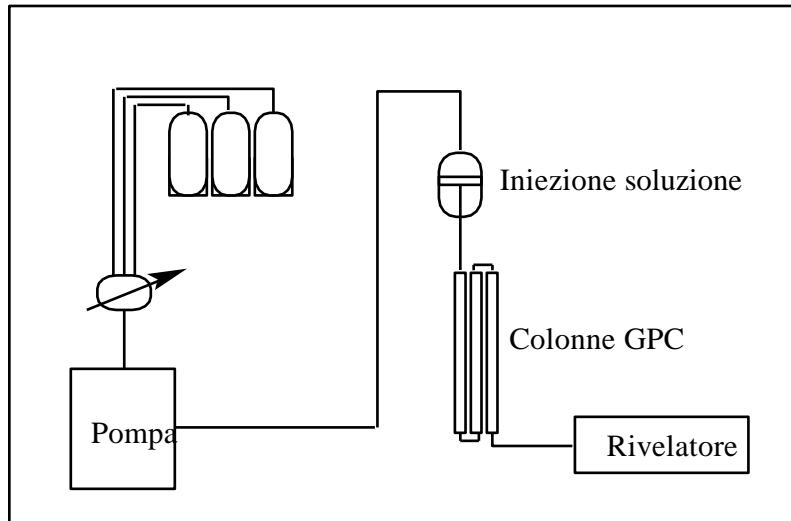
Soluzione  
polimerica



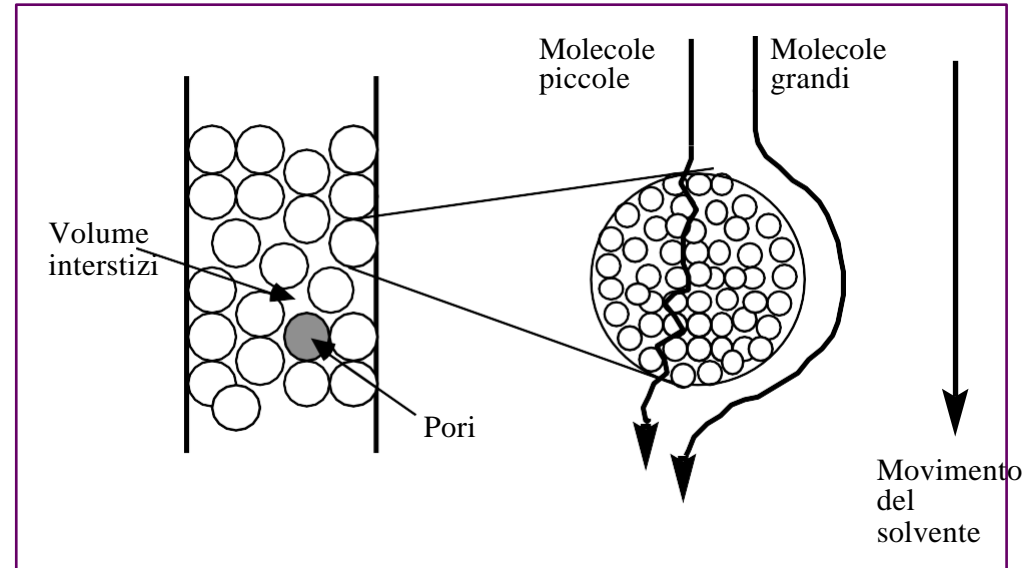
Si raccolgono, in continuo,  
le frazioni a diversi tempi  
di eluizione e si determina  
la quantità per ogni frazione

# Cromatografia a permeazione su gel (GPC)

Schema di uno strumento GPC



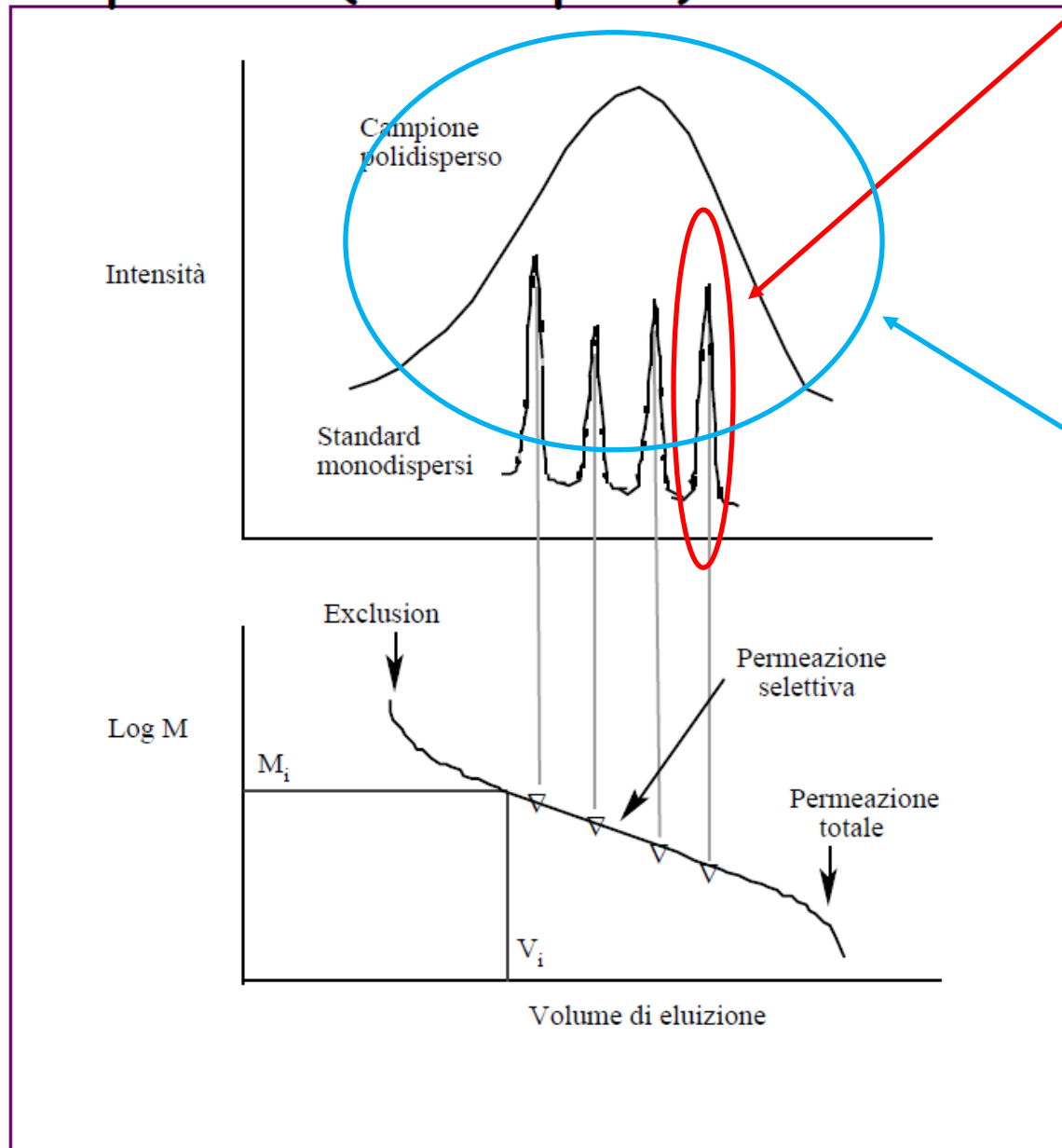
Separazione delle molecole di dimensioni diverse nelle colonne della GPC



**Molecole di dimensioni diverse fanno percorsi diversi all'interno delle colonne  
Le più piccole percorrono distanze maggiori rispetto a quelle più grandi  
Quindi le molecole con maggiori dimensioni hanno tempi di eluizione inferiori**

# Peso molecolare tramite GPC

Caso semplice: sono disponibili gli standard del polimero (monodispersi)

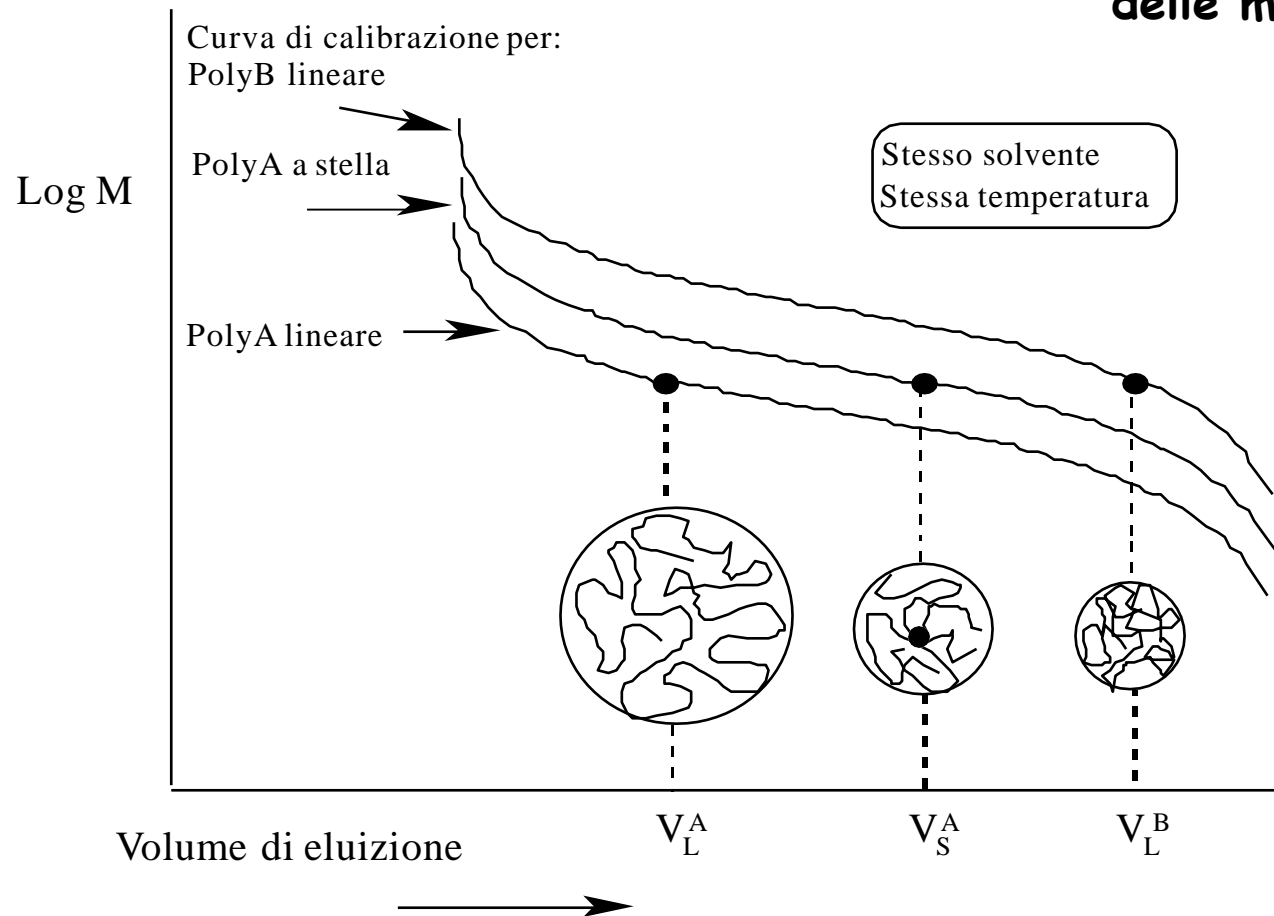


Standard monodisperso

Polimero polidisperso

# Come si separano le molecole?

Benoit e collaboratori determinarono che la GPC (o più in generale la SEC) non separa in base al peso molecolare ma in base al volume idrodinamico delle molecole in soluzione



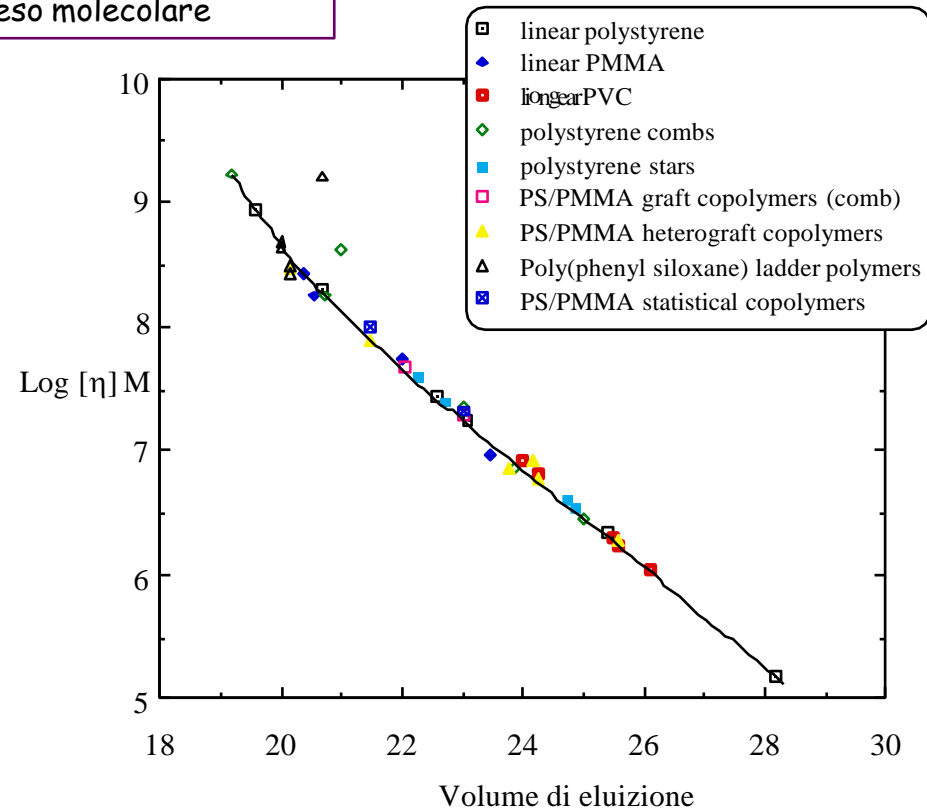
## Curva di Calibrazione Universale

Se si considera il volume idrodinamico, lo si può mettere in relazione con la viscosità intrinseca,  $[\eta]$ , tramite l'equazione:

$$[\eta] = \frac{2.5 A V_h}{M}$$

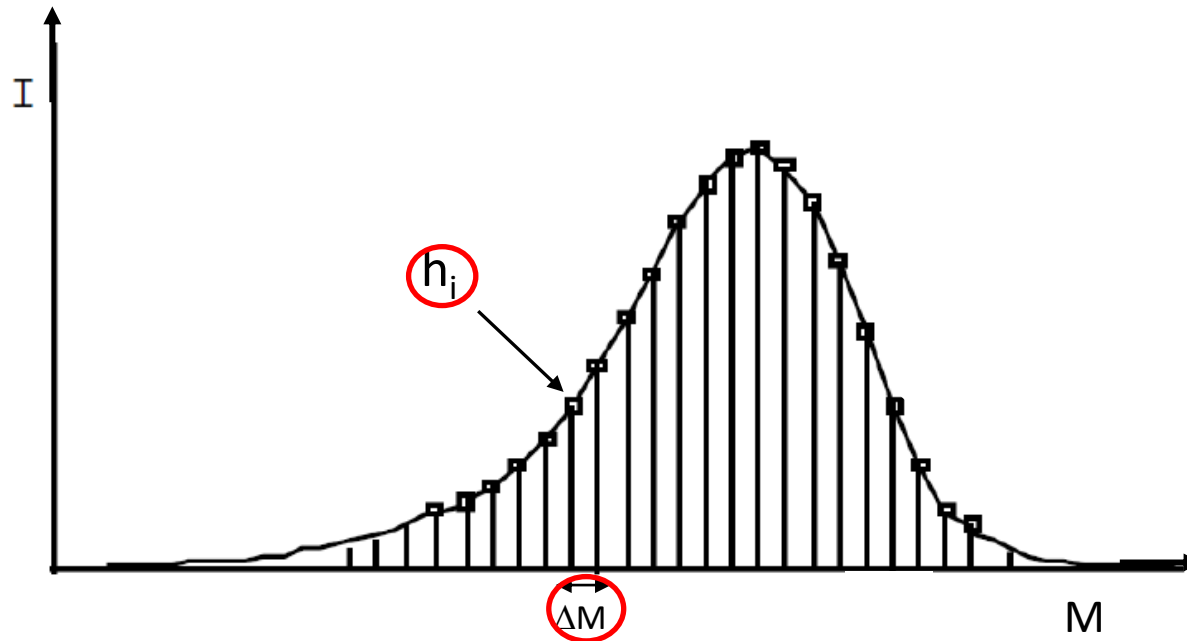
$A$  è il numero di Avogadro e  $M$  è il peso molecolare

Benoit e collaboratori determinarono che il prodotto di viscosità intrinseca e peso molecolare è direttamente proporzionale al volume idrodinamico



Curva di Calibrazione Universale di  $\log [\eta]M$  vs volume di eluizione per vari polimeri  
Da dati di Z. Grubisic, P. Rempp e H. Benoit

# Determinazione dei pesi molecolari medi dalla distribuzione



$$A_i = h_i \Delta M$$

$$A_{tot} = \sum_i h_i \Delta M$$

Frazione ponderale

$$A_i \propto N_i M_i$$

$$A_{tot} \propto \sum_i N_i M_i$$

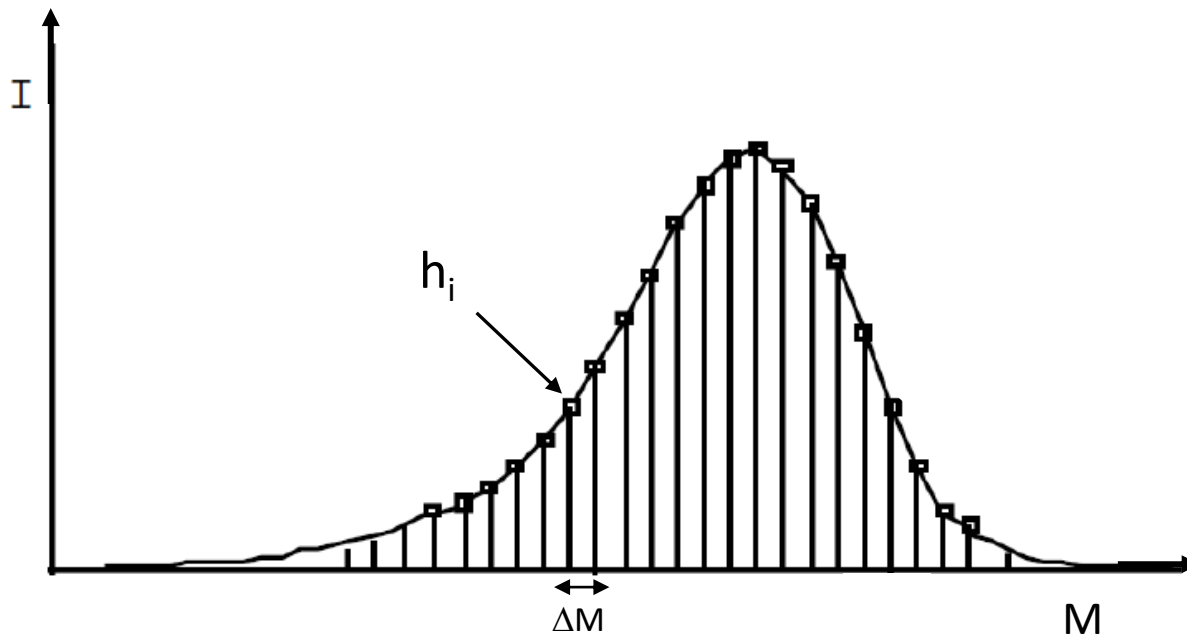
$$A_i / A_{tot} = N_i M_i / \sum_i N_i M_i = w_i$$

$$A_i / A_{tot} = h_i \Delta M / \sum_i h_i \Delta M$$

$\Rightarrow$

$$w_i = h_i / \sum_i h_i$$

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$



$$A_i = h_i \Delta M$$

$$A_{tot} = \sum_i h_i \Delta M$$

Frazione numerica

$$\begin{aligned}
 A_i &\propto N_i M_i & \Rightarrow & N_i \propto A_i / M_i & \Rightarrow & n_i = N_i / \sum_i N_i = \frac{h_i / M_i}{\sum_i h_i / M_i} \\
 A_{tot} &\propto \sum_i N_i M_i & \Rightarrow & \sum_i N_i = \sum_i A_i / M_i & & 
 \end{aligned}$$

$$\bar{M}_n = \sum_i n_i M_i = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$A_i / A_{tot} = h_i \Delta M / \sum_i h_i \Delta M$$

## Rivelatori per GPC

**Di concentrazione** (sensibili alla quantità di soluto)

- Indice di rifrazione (U)
- Spettrofotometrici (S)

**Di dimensione** (sensibili anche al volume delle molecole di soluto)

- Viscosimetrici (U)
- Diffusione della luce (U)

(U) = Universali (misurano una proprietà della soluzione come l'indice di rifrazione o la viscosità o l'intensità della luce diffusa)

(S) = Specifici (misurano una proprietà caratteristica del soluto come l'assorbimento della radiazione ad una specifica  $\lambda$ )