

**NANOCOMPOSITE  
FORM**



# MODULO: TECNICHE DI ANALISI

## Determinazione dei Pesi Molecolari

**C. Daniel**



# Outline

- Definizione delle masse molecolari medie, polidispersità
- Curve di distribuzione delle masse molecolari
- Tecniche per la determinazione delle masse molecolari medie:
  - Osmometria
  - Viscosimetria
  - Diffusione della luce
  - Centrifugazione
  - Analisi dei gruppi terminali
- Frazionamento di polimeri:
  - Esclusione sterica (SEC o GPC)

Polimeri si differenziano dalle sostanze chimiche non macromolecolari per:

- **Elevato peso molecolare**
- **Eterogeneità di peso molecolare**

Il peso molecolare è un parametro importante che influenza molte proprietà del materiale

- Viscosità
- Resistenza a rottura
- Temperatura di transizione vetrosa

In generale macromolecole provenienti da uno stesso processo di polimerizzazione presentano differenti lunghezze



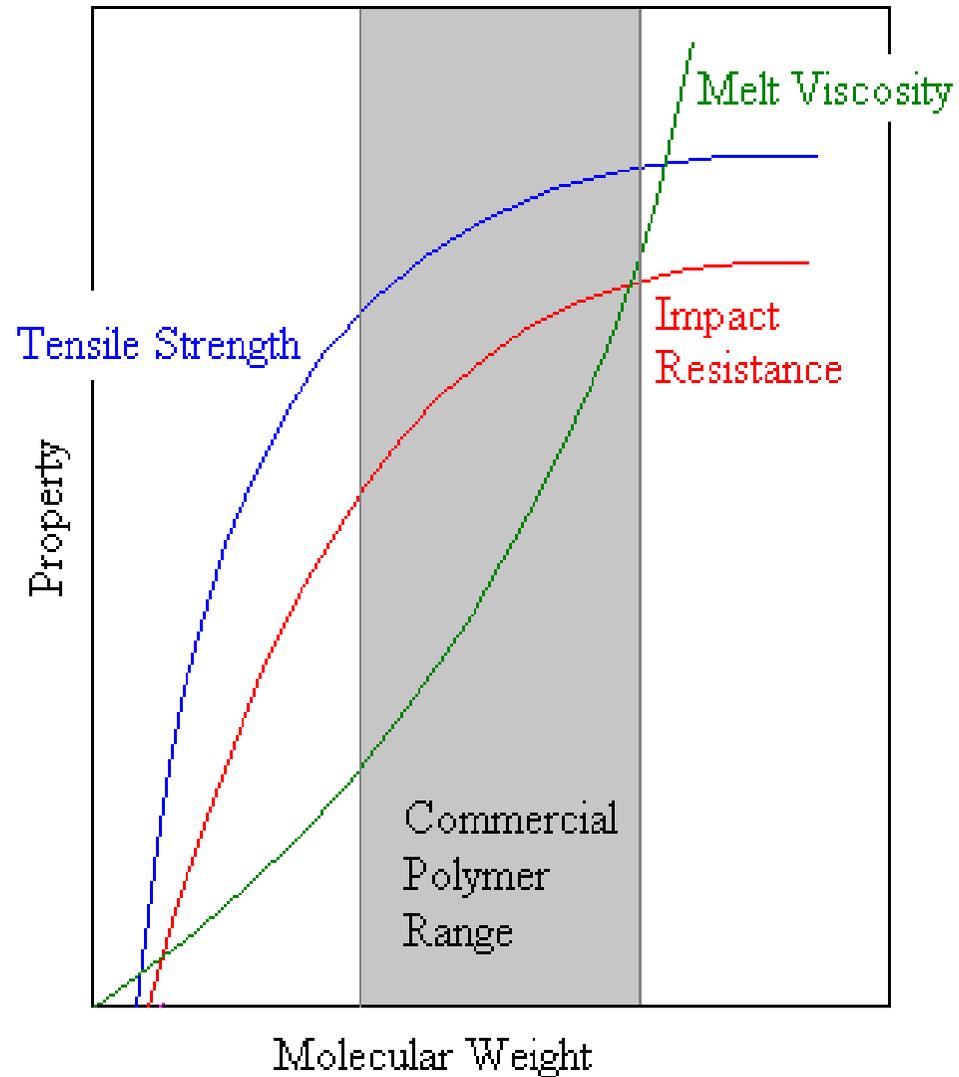
Il polimero è caratterizzato da una distribuzione dei pesi molecolari piuttosto che da un peso molecolare unico

# Temperatura di fusione o di rammollimento

Temperatura aumenta con il peso molecolare:

- A temperatura ambiente, i polimeri con catene molto corte (pesi molecolari dell'ordine dei **100g/mol**) si presentano allo stato liquido.
- Con peso molecolare intorno ai **1000 g/mol** sono solidi cerosi (ad esempio cere e paraffine) e resine morbide.
- I polimeri solidi, a volte chiamati *alti polimeri*, normalmente hanno pesi molecolari che vanno dai 10000 ai diversi milioni di g/mol

# Altri esempi di relazione Proprietà-Peso Molecolare



# Pesi molecolari medi

Sono stati definiti diversi peso molecolari medi

- **Peso molecolare medio numerico (M<sub>n</sub>)**

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\text{PESOTOTALE}}{\text{NUMEROTOTALE DICATENE}}$$

Con N<sub>i</sub>: numero di catene di peso molecolare M<sub>i</sub>

Altro modo di scrivere M<sub>n</sub>

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i \quad \text{con} \quad c_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

**Frazione numerica (o Molare) delle catene di peso M<sub>i</sub>**

• **Peso molecolare medio ponderale (M<sub>w</sub>)**

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i \quad \text{con} \quad w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

**Frazione ponderale delle catene di peso M<sub>i</sub>**

$$\longrightarrow \frac{M_w}{M_n} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad \frac{1}{M_n} = \sum \frac{1}{M_i} w_i$$

E possibile generalizzare

$$M_k = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{k+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^k}$$

$$M_n = M_0 \quad M_w = M_1$$

Si definisce **INDICE DI POLIDISPERSITA** il rapporto:

$$I_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\sigma_n^2}{\overline{M}_n^2}$$

Con  $\sigma_n^2$  la varianza della distribuzione  $\sigma_n^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i (M_i - \overline{M}_n)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$ )

$I_d$  fornisce una misura della larghezza della distribuzione dei pesi molecolari

Il suo valore minimo limite 1 non è raggiungibile per il polimeri sintetici  
(polimerizzazione anionica:  $1 < I_d < 1.1$ )

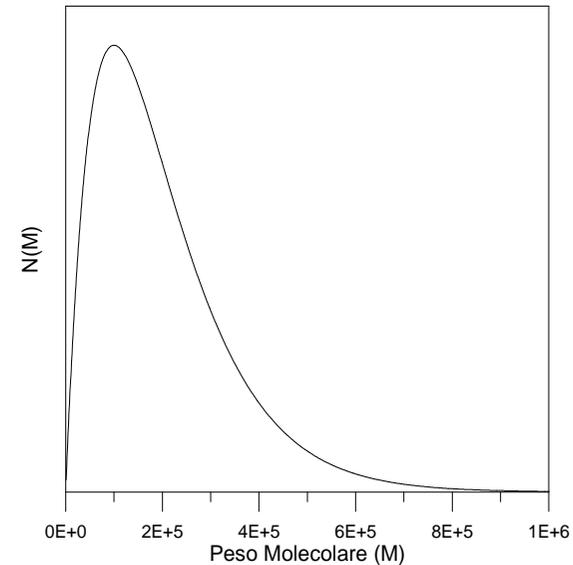
La **distribuzione** del peso molecolare dei polimeri è una **proprietà discreta o discontinua**

Ma è conveniente considerare la distribuzione dei pesi molecolari come una funzione continua normalizzata

**Funzione numerica N(M):**

Probabilità (Frazione numerica) di avere una catena di massa M

$$\int_0^{\infty} N(M) dM = 1 \quad \left( N(M) \equiv \frac{N_i(M)}{\sum_i N_i(M)} \right)$$



$$\int_{M_1}^{M_2} N(M) dM$$

Frazione (numerica) di macromolecole con peso molecolare compreso tra M1 e M2

• **Funzione di distribuzione ponderale  $w(M)$ :**

Indica la frazione in peso di molecola con una massa  $M$

$$w(M) = M \times N(M)$$

$$\int_{M_1}^{M_2} w(M) dM$$

Frazione ponderale di catene con peso molecolare compreso tra  $M_1$  e  $M_2$

**Pesi molecolari medi  
(distribuzione continua)**

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} N(M) M dM$$

$$\overline{M}_w = \int_0^{\infty} w(M) M dM = \int_0^{\infty} N(M) M^2 dM$$

$$\overline{M}_z = \int_0^{\infty} N(M) M^3 dM$$

# Metodi per la determinazione dei pesi molecolari

## Determinazione dei pesi molecolari fatta con soluzioni polimeriche diluite

Determinazione pesi molecolari può essere eseguita con:

- **Metodi assoluti:** basati sulle proprietà delle soluzioni
- **Metodi relativi:** relazione tra proprietà misurata e massa molecolari stabilita attraverso tarature

### **Metodi assoluti:**

Osmometria, diffusione della luce, analisi gruppi terminali

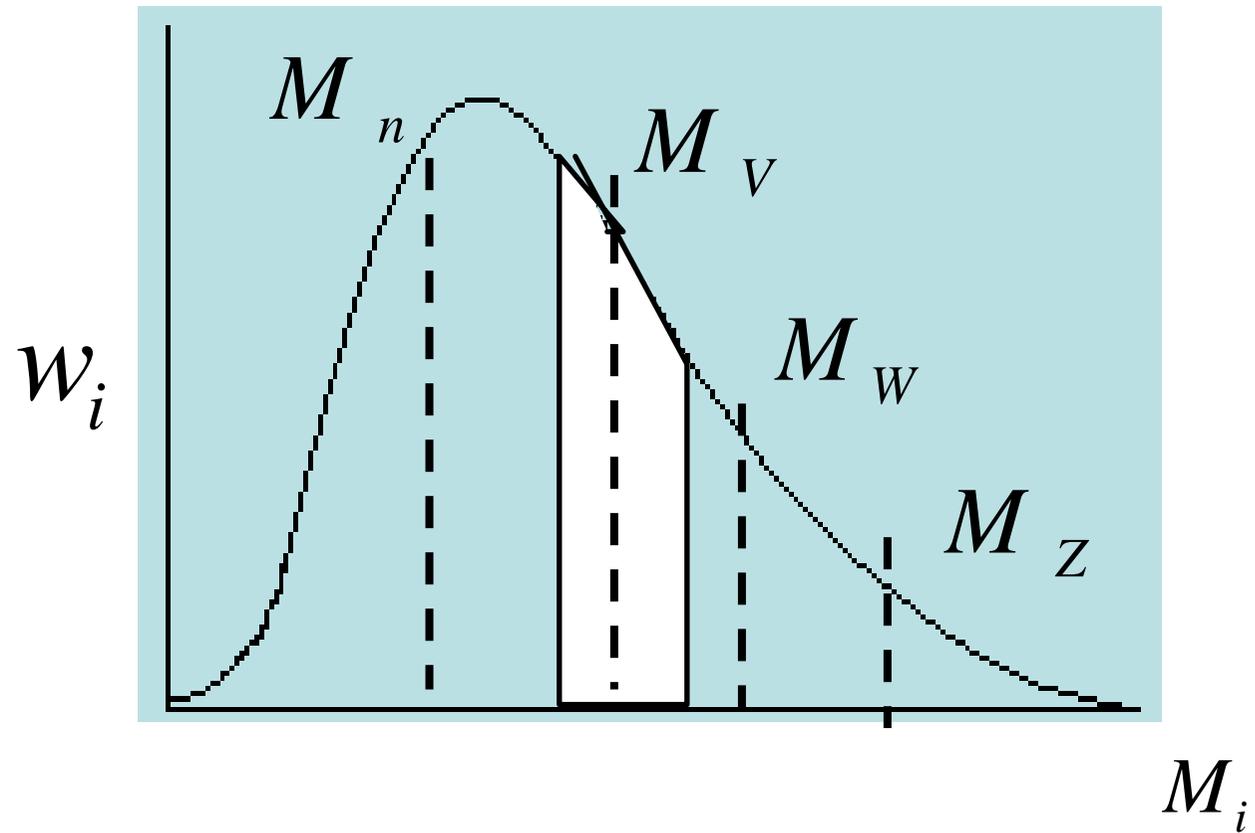
### **Metodi relativi:**

Osmometria a pressione di vapore, viscosimetria, GPC

**Il tipo di massa molecolare media ottenuta dipende  
dal metodo utilizzato**

Metodo	Informazioni	Intervallo di applicabilità (g/mol)
Osmometria	Mn	50000-alcuni milioni
Osmometria a tensione di vapore	Mn	<30000
Analisi gruppi terminali	Mn	<15000
Diffusione della luce	Mw	20000-5x10 <sup>6</sup>
Viscosimetria	M <sub>v</sub>	15000-10 <sup>6</sup>
Ultracentrifuga	Mw, Mz, MWD	2000-10 <sup>7</sup>
Cromatografia a permeazione di gel (GPC)	MWD	

# Funzione di distribuzione e pesi medi



# Proprietà colligative

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

Per una concentrazione nota di soluto ( $[M] \times [V^{-1}]$ ) 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 (ebollioscopia)
4. Abbassamento della pressione di vapore

## Esempi di variazione delle proprietà colligative

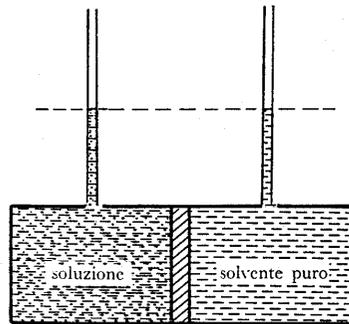
$C_{\text{pol}} = 10 \text{ g/L}$ ; Solvente: benzene

$M_n$ (g/mol)	Pressione osmotica (mm benzene)	Abbassamento pressione di vapore (mm Hg)	Innalzamento temperatura ebullizione ( $^{\circ}$ )	Abbassamento temperatura congelamento ( $^{\circ}$ )
$10^4$	280	$799 \times 10^{-5}$	$272 \times 10^{-5}$	$577 \times 10^{-5}$
$10^5$	29	$80 \times 10^{-5}$	$27 \times 10^{-5}$	$58 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^5$	6	$16 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$12 \times 10^{-5}$
$10^6$	3	$8 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$

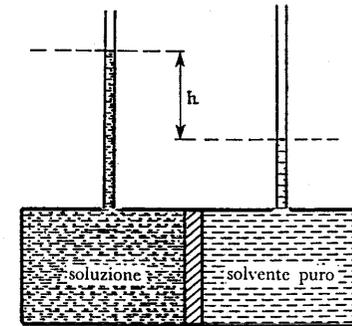
**La pressione osmotica è la proprietà colligative principalmente utilizzata per determinare  $M_n$  (più sensibile delle altre tre)**

# Osmometria a Membrana

Basata sulla misura della pressione osmotica relativa a due soluzioni con diversi concentrazione 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 di 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 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**

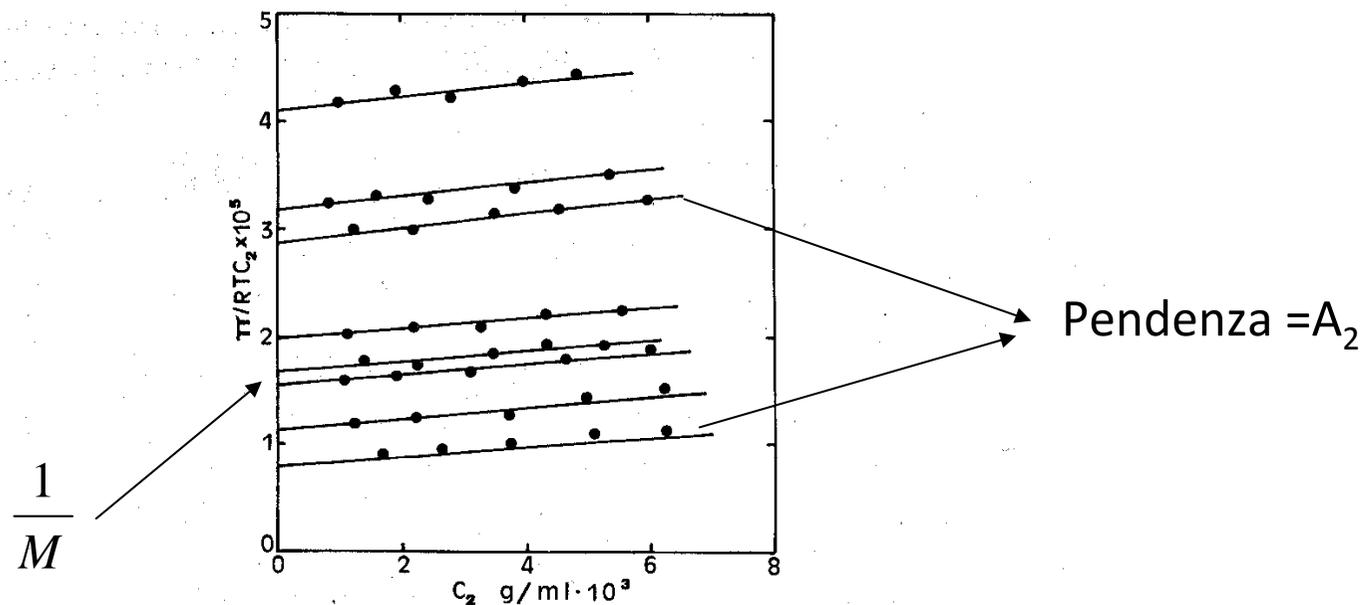
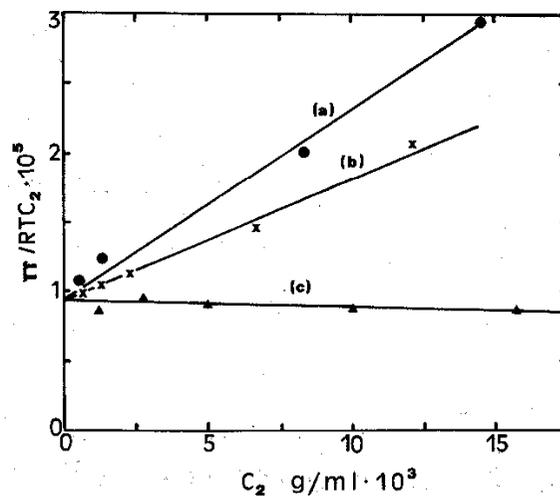


Fig. 2.2.1a - Diagramma di  $\frac{\pi}{RT C_2}$  in funzione di  $C_2$  (secondo l'eq. 2.2.4) per frazioni di acetato di cellulosa a diverso peso molecolare in soluzione di acetone.



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.

L'equazione  $\frac{\Pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + A_4c^3 + \dots \right)$  è strettamente valida per soluti monodispersi con peso molecolare  $M$  mentre i soluti polimerici hanno una distribuzione dei pesi molecolari

Per le molecole di peso molecolare  $M_i$ :  $\frac{\Pi_i}{c_i} = \left[ \frac{\Pi}{c} \right]_i = \frac{RT}{M_i}$  (al limite di  $c_i=0$ )

( $\Pi_i$ ): contributo alla pressione osmotica delle specie con  $M_i$  alla concentrazione  $c_i$

$$\longrightarrow \Pi = \sum \Pi_i = RT \sum \frac{c_i}{M_i} \quad c_i = c x w_i$$

$$\longrightarrow \frac{\Pi}{c} = RT \sum \frac{w_i}{M_i}$$

La pressione osmotica misurata è un valore medio:  $\frac{\Pi}{c} \equiv \overline{\left[ \frac{\Pi}{c} \right]} = \frac{RT}{M}$

$$\longrightarrow \overline{\left[ \frac{\Pi}{c} \right]} = \sum f_i \left[ \frac{\Pi}{c} \right]_i = RT \sum \frac{f_i}{M_i} = \frac{RT}{M} \longrightarrow f_i = w_i$$

$$\longrightarrow \frac{1}{M} = \sum \frac{w_i}{M_i}$$

**PESO MEDIO MISURATO è  $M_n$**

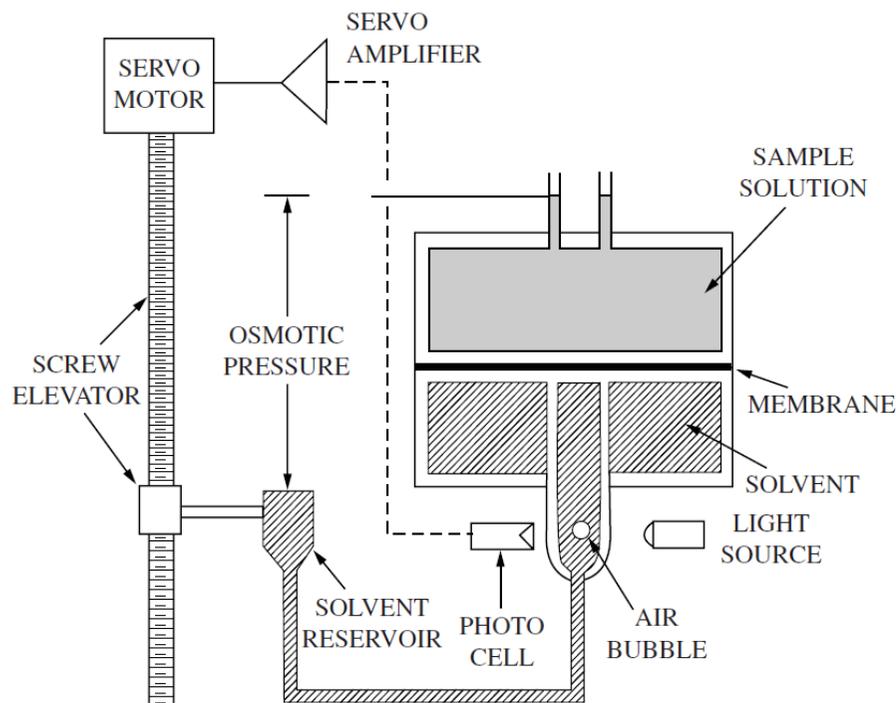
**Pregio del osmometro a membrana (tipo Pinner-Stabin):** grande semplicità

**Difetto:** Tempi lunghissimi di equilibrio (ore) dovuti al volume delle celle (3-20 cc)

Possibile ridurre i tempi di misura:

- Aumentando la superficie della membrana (problema di rigidità)
- Aumento il diametro dei pori (pori troppo grossi possono diventare permeabili alle molecole di minori dimensioni)
- Diminuire il volume delle celle

➔ Sono stati sviluppati gli **osmometri dinamici**



## Osmometro Mechrolab

Il flusso del solvente è misurato tramite lo spostamento di una bolla di aria

Tempi di misura: qualche minuto

## 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 (acetato di cellulosa) sono **permeabili a macromolecole di peso inferiore a  $10^4$** .

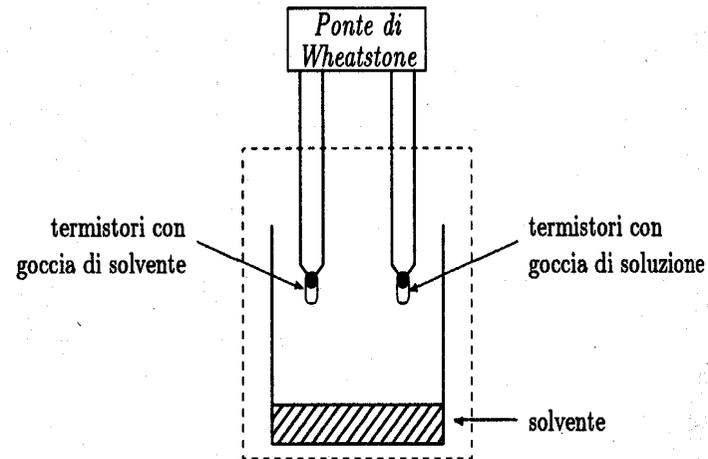
Polimero con  $M_n = 50000$  può presentare una frazione significativa di molecole con peso inferiore al limite di permeabilità della membrana



Pesi molecolari errati per eccesso

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

# Osmometria a tensione di vapori (VPO)



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:

$$\Pi = K\Delta\Omega \quad \Delta\Omega: \text{differenza tra le resistenze dei termistori}$$

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

Costante K determinata mediante taratura realizzata con polimeri con  $M_n$  noto

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

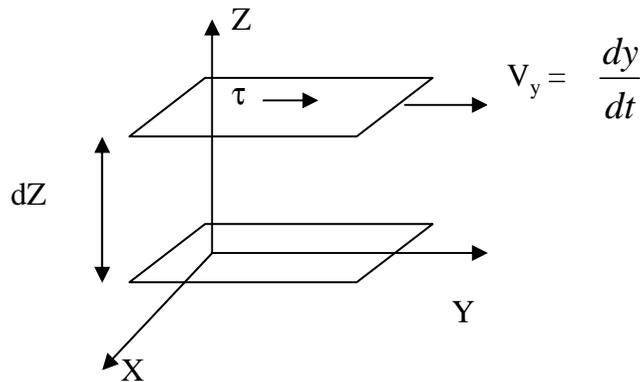
**VPO è complementare dell'osmometria a membrana**

# Viscosimetria

- Metodo più economico e rapido
- Metodo più comunemente usato nella determinazione dei pesi molecolari

La viscosità di un fluido è una misura della sua resistenza a fluire

Definita come la costante di proporzionalità tra lo sforzo e il gradiente di velocità



$\tau$  : sforzo di taglio (shear stress)

$\frac{dV_y}{dZ}$  : gradiente di velocità generato dallo sforzo

$\frac{dY}{dZ} = \gamma$  : deformazione di taglio

$$\tau = \frac{f}{A} = \eta \frac{dV_y}{dZ} = \eta \frac{d}{dZ} \left( \frac{dY}{dt} \right) = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

**La peculiarità dei polimeri è di far aumentare notevolmente la viscosità dei liquidi in cui sono disciolti**

La relazione tra la massa delle macromolecole e la viscosità intrinseca è espressa tramite l'equazione **empirica** di Mark-Houwink:

$$[\eta] = K_{\eta} M^a$$

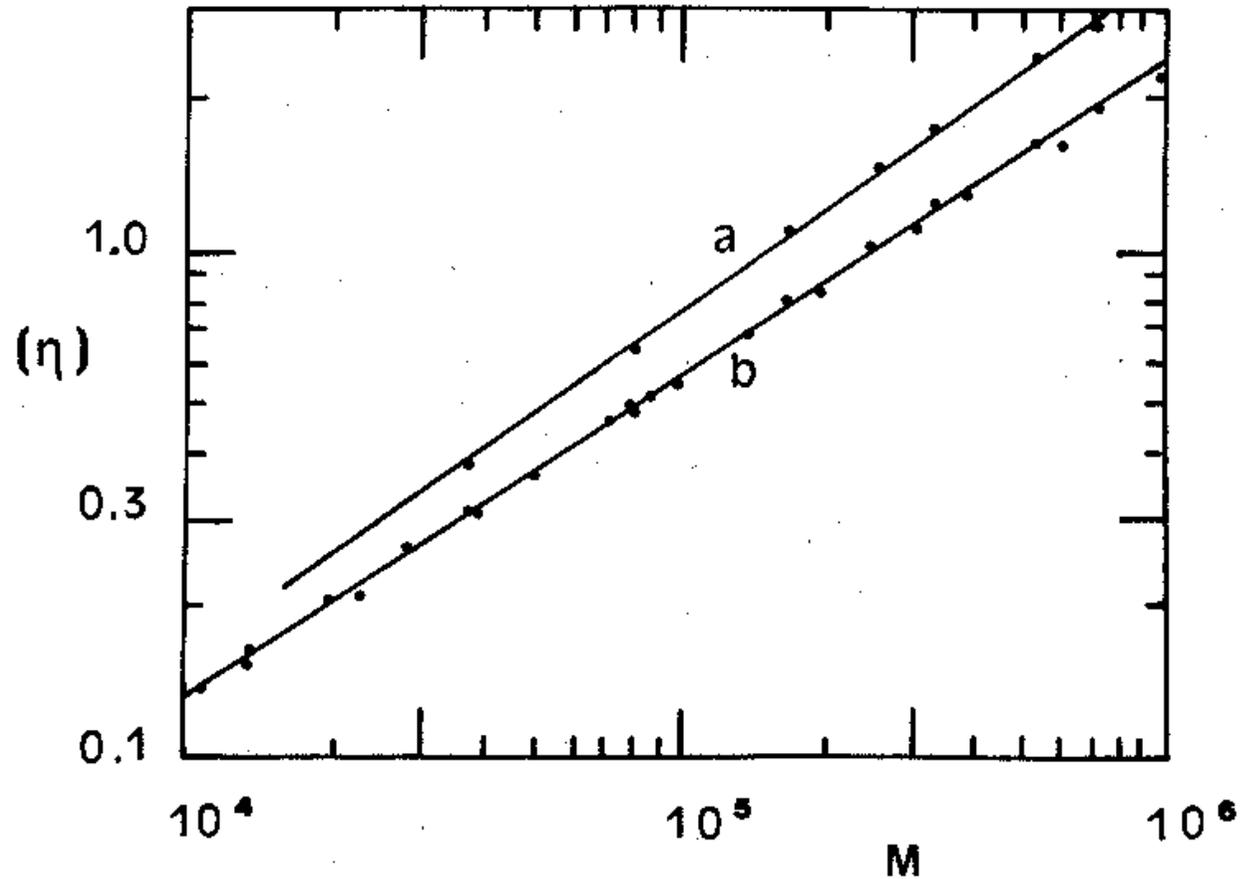
La viscosità intrinseca rappresenta la capacità del polimero ad aumentare la viscosità di un solvente particolare ad una determinata temperatura

K: costante che dipende dalla temperatura e dalla coppia polimero-solvente

a: compreso tra

- 0.5-0.8 per macromolecole flessibili
- 1 per macromolecole rigide

## Esempio di variazione della viscosità intrinseca in funzione del peso molecolare



Poli-isobutilene in:

(a) Cicloesano a 30°C

(b) Diisobutilene a 20°C

# Tipi di viscosità e terminologia usata

**Viscosità relativa**  $\eta_{rel} = \frac{\eta_{solu}}{\eta_{solv}}$

**Viscosità specifica**  $\eta_{sp} = \frac{\eta_{solu.} - \eta_{solv}}{\eta_{solv}} = \eta_{rel} - 1$

**Viscosità relativa**  $\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{C}$

La viscosità ridotta può essere espressa mediante una serie di potenza del tipo:

$$\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C} = [\eta] + a_1 C + a_2 C^2$$

$[\eta]$ : Viscosità intrinseca  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$

**Equazione semiempirica di Huggins:**  $\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$

k: costante di Huggins (0.3-0.5)

# Altre viscosità!!!

Viscosità inerente  $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$

Equazione di Kraemer:

$$\eta_{inh} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$

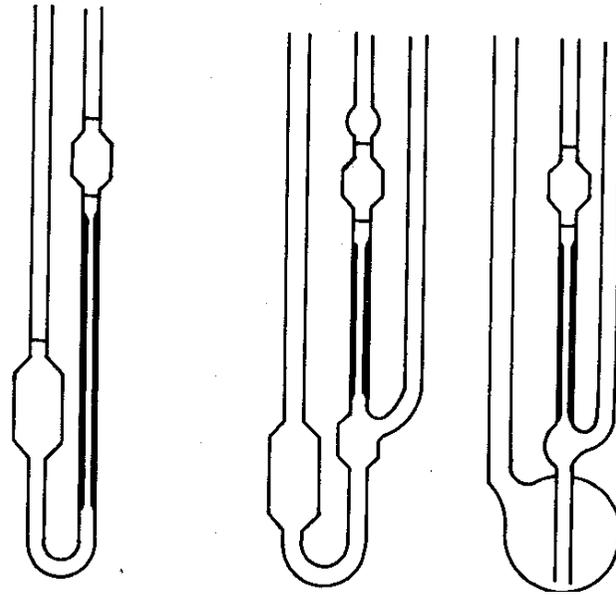
Per le soluzioni diluite:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} - \frac{1}{2} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right)^2 C + \dots$$

$$\longrightarrow k' = k - \frac{1}{2}$$

# Determinazione della viscosità intrinseca

In genere la viscosità delle soluzioni è determinata con un viscosimetro capillare



Ostwald

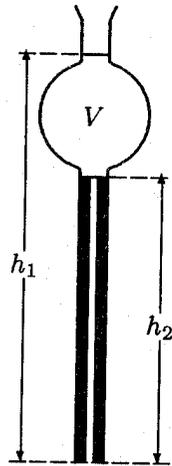
E indispensabile usare lo stesso volume per tutte le misure

Ubbelohde

Pressione non dipende dal volume della soluzione

Ubbelohde modificato con serbatoio

Possibilità di diluizione



La viscosità della soluzione è proporzionale al tempo di scorrimento

Viscosimetro capillare:

$$t = K \frac{\eta}{\rho}$$

Figura 6.10. Schema di viscosimetro capillare per soluzioni diluite di macromolecole.

$\eta$ : viscosità della soluzione  
 K: costante del viscosimetro  
 $\rho$ : densità della soluzione

$\eta / \rho$ : viscosità dinamica della soluzione

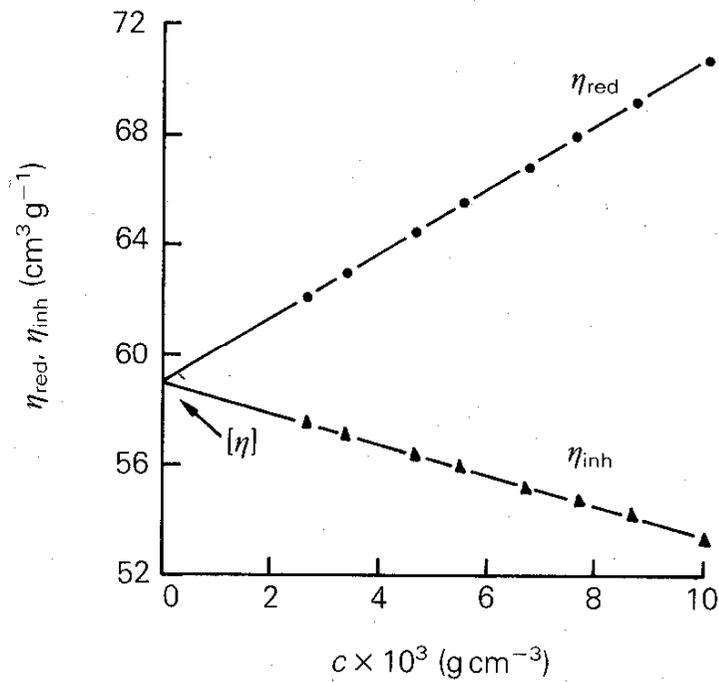
$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solu}}{\eta_{solv}} = \frac{t_{solu} \rho_{solu}}{t_{solv} \rho_{solv}} \cong \frac{t_{solu}}{t_{solv}} \quad \text{per le soluzioni diluite}$$

$$\rho_{solu} \cong \rho_{solv}$$

$$\eta_{rid} = \frac{n_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C} = \frac{t_{solu} - t_{solv}}{C \cdot t_{solv}} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$



$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = \frac{\ln t_{solu} / t_{solv}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$



La pendenza della rappresentazione di Kraemer è più piccola di quella di Huggins



**Introduce un errore minore nella valutazione di  $[\eta]$**

Equazione di Mark-Houwink

$$[\eta] = K_{\eta} M^a$$

Utilizzando tabulazioni di K e a è possibile determinare M

Polimero	Solvente	T(°C)	K(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (g mol <sup>-1</sup> ) <sup>-a</sup> )	a
PE	Decalina	135	6.2x10 <sup>-2</sup>	0.70
PS	Toluene	25	7.5x10 <sup>-3</sup>	0.75
PS	cicloessano	34	8.2x10 <sup>-2</sup>	0.5
PVA	Acetone	30	8.6x10 <sup>-3</sup>	0.74
Triacetato di cellulosa	Acetone	20	2.38x10 <sup>-3</sup>	1

La determinazione della viscosità intrinseca fornisce **un valore medio del peso molecolare del polimero**

viscosità  $\eta$  di una soluzione diluita di macromolecole è la somma della viscosità del solvente e dei contributi di ciascuna specie polimerica

$$\eta = \eta_{solv} + \sum_i \eta_i \quad \longrightarrow \quad \eta_{sp} = \sum_i \eta_{sp,i}$$

Al limite della diluzione:  $\eta_{sp,i} = C_i [\eta]_i = C w_i [\eta]_i$  C: concentrazione totale in polimero  
 $w_i$ : frazione in peso della specie i

$$[\eta] \equiv [\eta]_w = \sum w_i [\eta]_i$$

MARK-HOUWINK:  $[\eta]_i = K_\eta M_i^a$   $\longrightarrow$   $[\eta]_w = K_\eta \sum_i w_i M_i^a = K_\eta \overline{M^a}_\eta$

Il peso molecolare viscosimetrico è definito da:

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

Peso molecolare viscosimetrico è inferiore al peso molecolare medio ponderale

# Vantaggi e limiti del metodo viscosimetrico

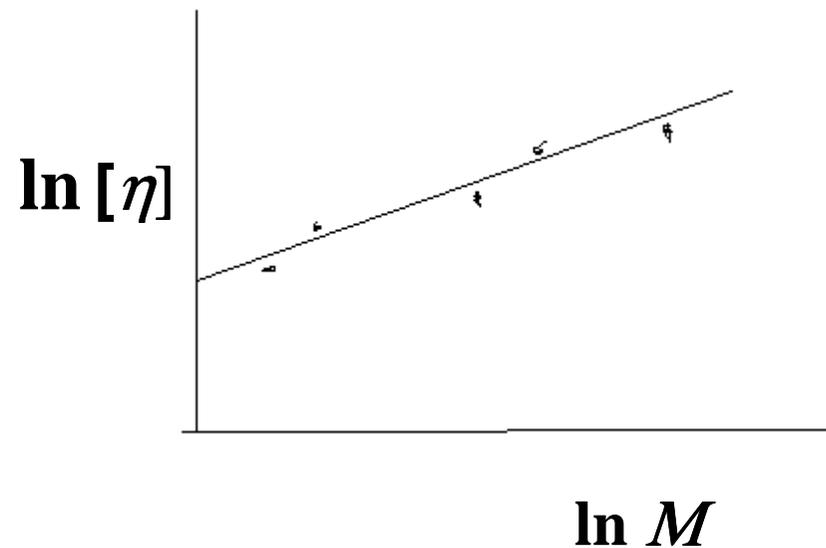
Il metodo

- può essere applicato con bassissimo costi in ogni laboratorio
- può essere automatizzato

Il metodo è relativo e non assoluto e richiede operazioni di taratura per la determinazione delle costanti **K** ed **a** (spesso però disponibili in letteratura)

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

$$\ln [\eta] = \ln K + a \ln M$$



Dalla pendenza e dall'intercetta mi ricavo **a** e **K**

# Analisi gruppi terminali

La determinazione del peso molecolare medio numerico può essere effettuata mediante la cosiddetta 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 ai polimeri di struttura ben nota con pesi molecolari bassi e gruppi terminali distinguibili**

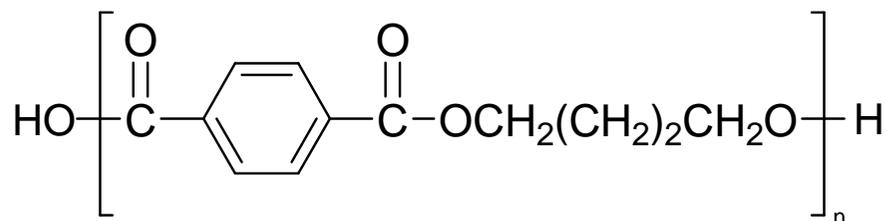
**Limite superiore tipica:  $10^4$ - $1.5 \times 10^4$  g/mol**

Analisi dei gruppi terminali è più appropriata ai polimeri preparati con una polimerizzazione a stadi:

- Pesi molecolari relativamente bassi
- Gruppi terminali che si prestano a analisi

**In genere i polimeri ottenuti con polimerizzazione a catena presentano pesi molecolari troppo alti per essere analizzati con questa tecnica**

Esempio: poli(butilene tereftalate) (PBT)



Gruppi terminali: gruppo alcol e carbossilico



**Poliamide : gruppi terminali -NH2 e COOH**

# Diffusione della luce

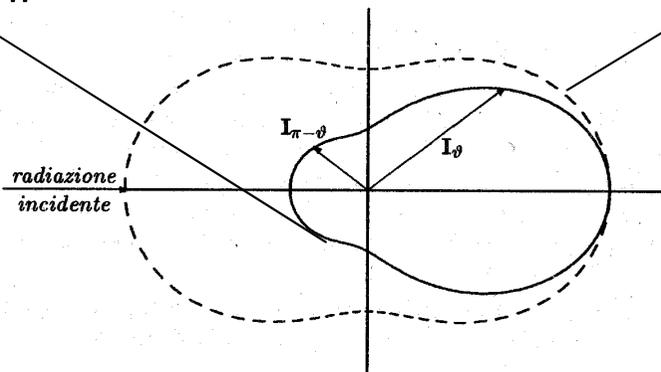
Quando un fascio di luce attraversa una mezzo trasparente, una piccola frazione è diffusa in modo elastico

Diffusione dovuta alle inomogeneità ottiche del sistema:

- **Liquidi e gas:** discontinuità dovute alle stesse molecole
- **Soluzioni polimeriche:** discontinuità dovute alle catene polimeriche

**Intensità diffusa dipende della concentrazione, delle dimensioni e della forma delle macromolecole**

Particella con dimensioni  
 $> \lambda/20$  e  $< \lambda/4$



Particella con  
dimensioni  $< \lambda/20$

Variazione Intensità diffusa in  
funzione dell'angolo

Intensità diffusa da una soluzione costituita da molecole di dimensioni superiori a  $\lambda/20$ :

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \left[ \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c + \dots \right]$$

dove 
$$K = \frac{2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$$

$$\Delta R_\theta = R_\theta(\text{soluzione}) - R_\theta(\text{solvente})$$

con

$R_\theta$  : rapporto di rayleigh

r: distanza campione-detector

$I(0)$ : intensità incidente

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I(0)} \frac{1}{1 + \cos^2 \theta}$$

$$P(\theta) = \left( \frac{2}{u^2} \right) (u - 1 + e^{-u}) \quad u = q^2 \langle s^2 \rangle \quad \text{con } q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

$\langle s^2 \rangle$  è il raggio di girazione quadratico medio della particella

(*Fondamenti di Scienza dei Polimeri, Pacini Editore*)

(*Introduction to Polymers, R.J Young and P.A. Lovell, Chapman & Hall*)

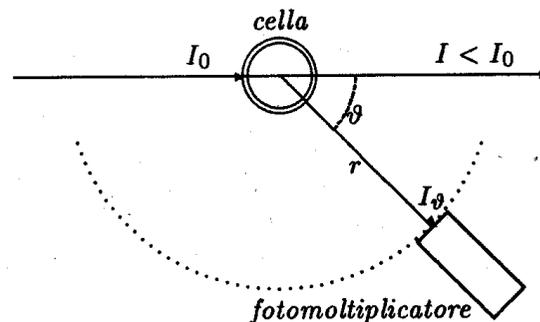
Per bassi angoli di diffusione :  $q\langle s^2 \rangle^{1/2} < 1$

$$\longrightarrow \frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{q^2 \langle s^2 \rangle}{3}$$

$$\longrightarrow \frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{1}{3} \frac{\langle s^2 \rangle}{M} q^2 + 2A_2c + \dots$$

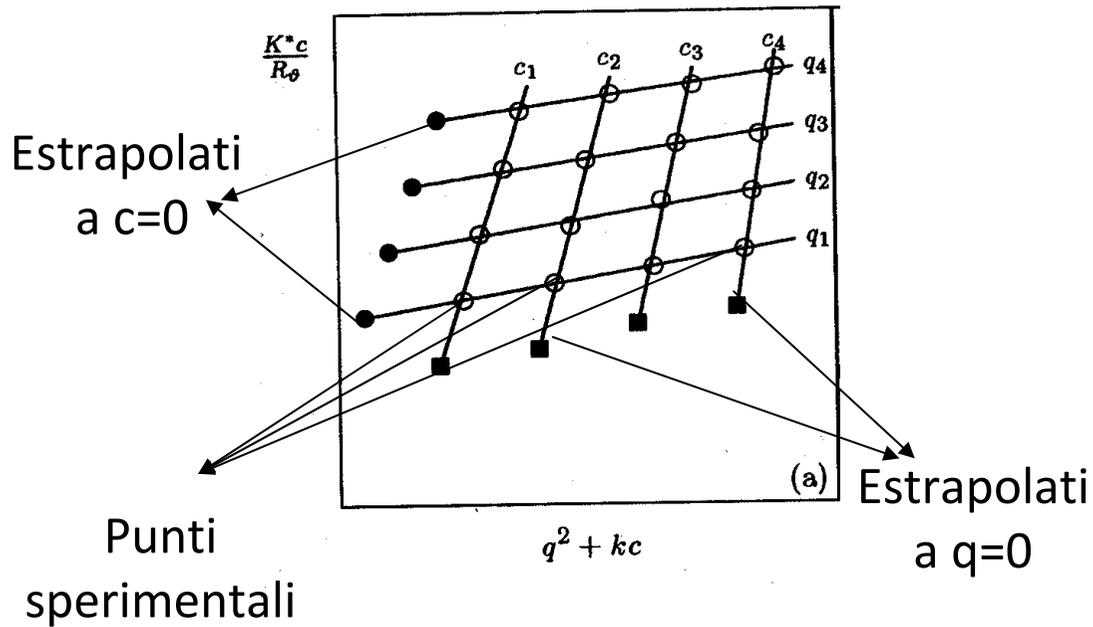
## Svolgimento della misura

1. Determinazione di  $(dn/dc)$  misurando l'indice di rifrazione di soluzioni preparate a concentrazioni note.
2. Misura dell'intensità diffusa da diversi soluzioni ad vari angoli di diffusione
3. Costruzione del **diagramma di Zimm** che permette di determinare **massa e dimensione delle molecole** nonché il **secondo coefficiente del viriale** della soluzione

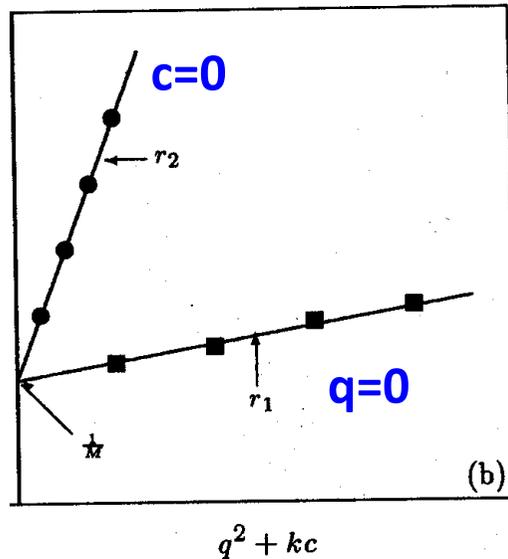


Misura di  $I(\theta)$   $\theta=10, 20, \dots$

# Diagramma di Zimm



k: costante arbitraria usata per distanziare sul grafico i valori sperimentali



1. Le due retti intercettano l'asse delle ordinate a  $1/M$
2. La pendenza della retta estrolata a  $q=0$  è uguale a  $2kA_2$
3. La pendenza della retta estrolata a  $kc=0$  è uguale a

$$\frac{1}{3} \frac{\langle s^2 \rangle}{M}$$

# Il peso molecolare ottenuto con la diffusione della luce è il peso molecolare medio ponderale

## Alcuni aspetti sperimentali

- Sorgente luce: Laser (He-Ne:  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )
- La buona determinazione di  $(dn/dc)$  è primordiale per ottenere risultati accurati: si usano solventi che hanno un indice di rifrazione molto diverso di quello del polimero.
- Le soluzioni devono essere filtrate per togliere tutte le polveri potenziali che potrebbero contribuire alla diffusione: Filtrazione con pori ( $0.2\text{-}0.5 \mu\text{m}$ )
  
- **Limite inferiore:**  $\sim 2 \times 10^4 \text{ g/mol}$ : limite dovuto alla difficoltà di misurare con precisione  $(dn/dc)$  per masse più piccole e di effettuare misure con basse intensità diffuse ( $I(\theta) \sim M$ )
  
- **Limite superiore:**  $\sim 5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ : per molecole con dimensioni vicine a  $\lambda/2$  fenomeno di interferenza “distruttivo” dalla luce diffusa dai diversi pezzi della singola molecola.

# Ultracentrifugazione

Lo studio della sedimentazione dei polimeri permette di ricavare informazioni sui pesi molecolari medi

Per poter realizzare studi di sedimentazione è necessario sottoporre la soluzione ad un campo di forze che provoca un **trasporto di massa con un gradiente di concentrazione**

Possibile realizzarlo tramite centrifughe ad alta velocità (fino a 70000 RPM)

Ultracentrifugazione è **molto utilizzata per la separazione e la caratterizzazione delle macromolecole biologiche**. Meno usata con i polimeri sintetici

***Theodor Svedberg*** Premio Nobel in Chimica (1926) Ultracentrifugazione analitica

## Principio della tecnica

La soluzione polimerica è posizionata in una cella a forma di cono troncato.

Sotto l'azione della centrifuga avviene la formazione di due fasi:  
Solvente + Fase ad alta concentrazione in polimero

Le due fasi sono separate da uno strato intermedio nel quale la concentrazione è variabile

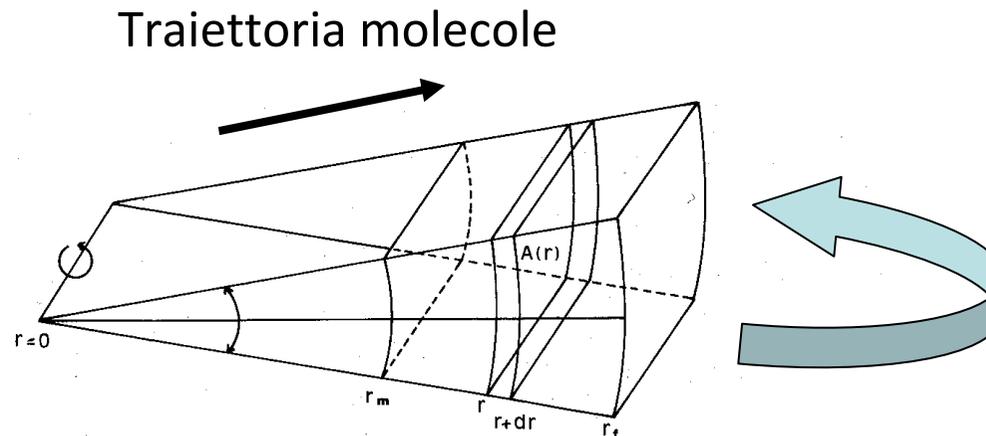
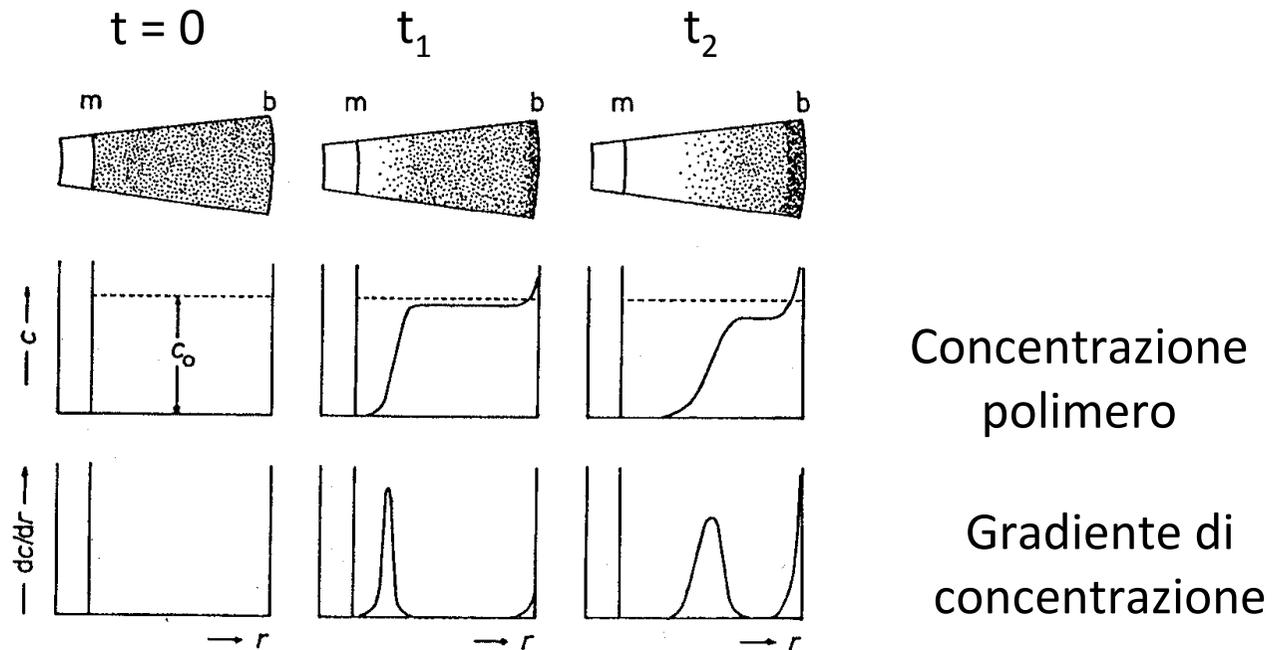


Fig. 2.3.5 - Geometria di una sezione della cella di centrifugazione: nella rotazione intorno all'asse a  $r=0$  si ha trasporto di soluto attraverso la sezione identificata da  $r$ .

La misura della velocità di sedimentazione permette di determinare le dimensioni delle molecole di soluto e la loro massa molecolare



Si ottiene il coefficiente di sedimentazione  $S$  dalla misura dello spostamento del picco del gradiente di concentrazione:

$$S = \frac{dr/dt}{\omega^2 r}$$

In modo analogo alla viscosimetria:  $\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s C + \dots)$

Il coefficiente di sedimentazione a diluzione infinita è proporzionale al peso molecolare del polimero  $S_0 = K_S M^\gamma$

E' possibile dopo calibrazione con polimeri con distribuzione stretta del peso molecolare determinare un peso molecolare medio del polimero (vicino a  $M_w$ )

# Melting Flow Index

Il Melt Index (MI) o Melt Flow Index (MFI) è un valore correlato alla viscosità del materiale allo stato fuso che permette una stima del peso molecolare medio

Principio: Misura del peso di polimero che fluisce ad una data temperatura attraverso una filiera calibrata sotto il peso di un pistone caricato con una massa

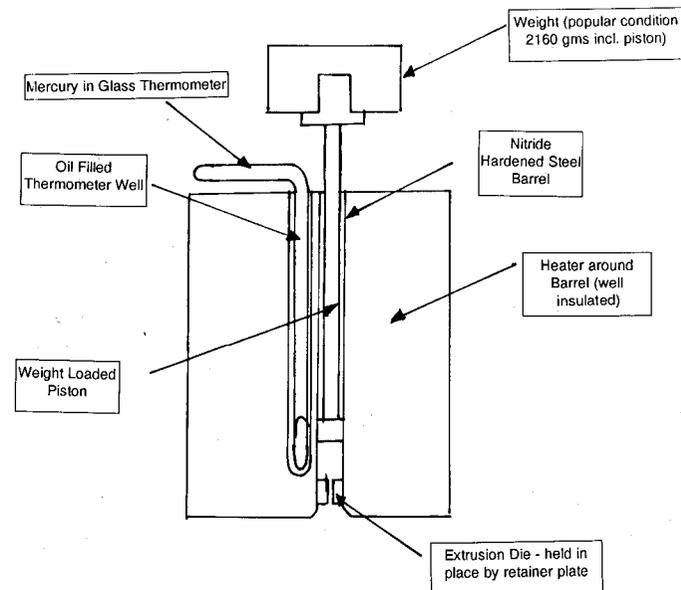


Figure 9.8 Melt flow index/rate apparatus (BS 2782).

### Esempio: 1-poliisobutene

Mn (g/mol)	106000	64500	54000	37200
Mw(g/mol)	398000	295000	177000	116000
Mw/Mn	3.8	4.6	3.3	3.1
MFI (g/10 min)	1.8	2.5	18.5	200
$\eta_0$ (140°C) (Pa.s)	53400	17900	3650	923

MFI inversamente proporzionale a peso molecolare

# Frazionamento e determinazione della distribuzione dei pesi molecolari

Per caratterizzare in modo completo un materiale polimero, **non basta sempre la determinazione di uno o più pesi molecolari** ma è **necessario conoscere in dettaglio la distribuzione dei pesi molecolari**

- Filatura dell'acrilonitrile dipende da un'adatta distribuzione dei pesi molecolari; campioni con lo stesso Mw ma con diverse distribuzioni possono presentare una capacità di filatura ottima o pessima.
- Per gli additivi per oli lubrificanti, occorre una distribuzione ristretta dei pesi molecolari: molecole a basso peso molecolare sono inefficaci mentre quelle ad alto peso tendono a degradarsi per causa delle elevate velocità di taglio.

La distribuzione dei pesi molecolari può essere ottenuta mediante un frazionamento realizzato in base alle dimensioni:

**Cromatografia di esclusione sterica (SEC)**  
**(o cromatografia per permeazione su gel o GPC)**