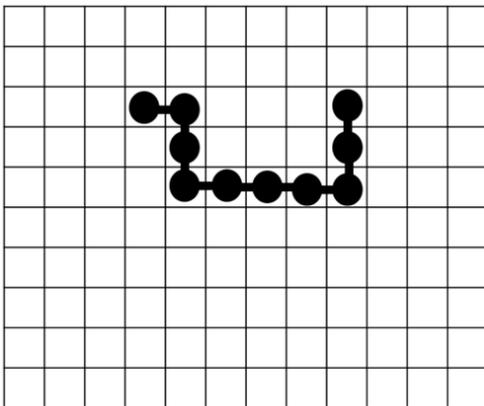


Termodinamica delle soluzioni polimeriche

Per descrivere la termodinamica delle soluzioni polimeriche utilizzeremo l'approccio sviluppato da Flory. Questo ci permetterà di determinare l'entropia e l'entalpia di mescolamento di una soluzione polimerica considerata semi-concentrata (o non infinitamente diluita) di una macromolecola non carica. Questa teoria dipinge la soluzione polimerica come un reticolo tridimensionale (lattice) riempito da molecole di solvente e da molecole di soluto. Assunzioni:

- 1) Ogni segmento del polimero occupa lo stesso volume di una molecola del solvente. I volumi degli elementi che costituiscono il reticolo tridimensionale sono tutti uguali.
- 2) Non ci sono interazioni tra i segmenti del polimero.

Il reticolo tridimensionale (lattice) può essere rappresentato, in due dimensioni, come riportato nella figura che segue:



Rappresentazione del reticolo tridimensionale (lattice) con all'interno la macromolecola rappresentata dalle sfere-bastoni neri. Il posizionamento dei segmenti di polimero è limitato nello spazio dal legame con i segmenti precedenti.

Indichiamo con:

σ : il numero di segmenti della catena polimerica.

N_1 : numero di molecole di solvente

N_2 : numero di catene polimeriche in soluzione

N_0 : spazi totali nel reticolo tridimensionale

Ovviamente

$$N_0 = N_1 + \sigma N_2$$

Procederemo nel riempimento del reticolo posizionando prima il polimero e poi le molecole di solvente. Supponiamo che siano già state posizionate n_i catene polimeriche. Vediamo come possiamo posizionare la catena $(i+1)$. Per il primo segmento della $(i+1)$ -esima catena ci sono le seguenti celle vuote:

$$N_0 - \sigma i$$

Indichiamo con Z in numero di coordinazione per il reticolo tridimensionale, cioè il numero di celle vicine ad un segmento. Ad esempio, se il reticolo è stato definito come composto da celle cubiche, allora $Z = 6$. Indichiamo con f_i la probabilità che un sito adiacente al primo segmento sia già occupato, allora $1-f_i$ è la probabilità che il sito sia libero. Quindi il numero di modi di posizionare il secondo segmento è

$$Z(1 - f_i)$$

Per il terzo segmento, dobbiamo considerare che una posizione nelle celle vicine al secondo è già occupata. Quindi il numero di modi di posizionare il terzo segmento è:

$$(Z - 1)(1 - f_i)$$

Dal terzo segmento in poi l'espressione del numero di modi di posizionamento è sempre lo stesso.

Definiamo v_{i+1} il numero di modi in cui la $(i+1)$ -esima catena può essere posizionata all'interno del reticolo:

$$v_{i+1} = (N_0 - \sigma i)Z(1 - f_i)(Z - 1)(1 - f_i)(Z - 1)(1 - f_i) \dots$$

Questa diventa

$$v_{i+1} = (N_0 - \sigma i)Z(Z - 1)^{\sigma-2}(1 - f_i)^{\sigma-1}$$

I segmenti del polimero sono indistinguibili, devo evitare di contarli più volte. Quindi il modo complessivo in cui tutte le N_2 catene polimeriche possono essere posizionate all'interno del reticolo polimerico è:

$$\Omega = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=0}^{N_2} v_i = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=0}^{N_2-1} v_{i+1}$$

Il termine $1/N_2!$ Tiene conto che le molecole di polimero sono indistinguibili tra loro.

Conoscendo il numero complessivo di modi in cui posso posizionare le N_2 catene polimeriche, posso calcolare l'entropia di mescolamento utilizzando l'equazione di Boltzmann. Attraverso un calcolo complicato (vedi appendice 1) arriviamo ad una espressione semplice dell'entropia di mescolamento:

$$\Delta S_{Mix} = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Che può anche essere scritta, per sito del reticolo, come

$$\Delta S_{Mix} = -k \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\sigma} \ln \phi_2 \right)$$

dove ϕ_1 e ϕ_2 sono le frazioni (in volume) di solvente e soluto, rispettivamente.

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2} \quad \phi_2 = \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

L'entropia di mescolamento (entropia configurazionale) diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena polimerica. Un polimero è in generale poco solubile perché il contributo all'entropia di mescolamento è piccola (per polimeri che non siano polielettroliti).

Nella trattazione svolta fin a questo momento si è considerato solo in contributo entropico al mescolamento, sono state eliminate tutte variazioni energetiche in senso lato. E' quindi un trattamento approssimato.

Nella trattazione di Flory si introduce anche un parametro di interazione, χ , che rappresenta l'interazione tra due particelle diverse (es solvente e segmento polimerico) e che contiene sia un contributo entalpico che entropico (Appendice 3).

$$\chi = \frac{z}{kT} \left(w_{12} - \frac{w_{11} + w_{22}}{2} \right)$$

w è l'energia libera di interazione tra siti vicini. L'interazione può essere solvente-solvente, segmento-segmento, solvente-segmento.

Il trattamento completo secondo Flory-Huggins porta all'ottenimento di una espressione per l'energia libera di mescolamento, ΔG_{Mix} , di una soluzione polimerica a partire dalle assunzioni fatte su solvente e segmenti polimerici.

$$\Delta G_{Mix} = kT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 \chi \phi_2) \quad \text{eq. 1}$$

I primi due termini tra parentesi si riferiscono al contributo entropico, il terzo è di natura entalpica-entropica.

Se vogliamo esprimere la eq. 1 per mole ($N_x = n_x \cdot N_A$), diventa

$$\Delta G_{Mix,m} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \chi \phi_2) \quad \text{eq. 2}$$

Dove n_1 e n_2 sono il numero di moli di solvente e di polimero, rispettivamente.

Esprimiamo ora il potenziale chimico:

$$\Delta \mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, T, p}$$

L'equazione 2 diventa (appendice 2)

$$\Delta \mu_1 = RT \left(\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{\sigma}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \quad \text{eq. 3}$$

Espandiamo il termine logaritmico

$$\ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2 - \frac{1}{3} \phi_2^3 - \dots$$

L'equazione 3, fermando l'espansione in serie al secondo termine, diventa ora:

$$\Delta \mu_1 = RT \left(-\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2 + \phi_2 - \frac{\phi_2}{\sigma} + \chi \phi_2^2 \right)$$

$$\Delta \mu_1 = -RT \left(\phi_2 + \frac{1}{2} \phi_2^2 - \phi_2 + \frac{\phi_2}{\sigma} - \chi \phi_2^2 \right)$$

$$\Delta \mu_1 = -RT \left(\frac{\phi_2}{\sigma} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \phi_2^2 \right) \quad \text{eq. 4}$$

L'espressione 4 è molto interessante per comprendere come varia il potenziale chimico del solvente in presenza della macromolecola.

In primo luogo, il primo termine tra parentesi ha un valore molto piccolo, quindi contribuirà in maniera non rilevante alla variazione del potenziale chimico. Infatti, σ è il numero di segmenti in

una catena polimerica, quindi è un numero molto grande e come conseguenza il primo termine tra parentesi diventa molto piccolo.

Concentriamoci ora sul secondo termine tra parentesi:

$$\left(\frac{1}{2} - \chi\right) \phi_2^2$$

Il valore che può assumere dipende dal parametro χ . Se χ è $< 1/2$, allora il termine tra parentesi diventa positivo e quindi la variazione di potenziale chimico diventa negativa e quindi il mescolamento della macromolecola è favorito. Il polimero si “riempie” di solvente. In queste condizioni ho un buon solvente.

Al contrario, se χ è $> 1/2$, allora il termine tra parentesi diventa negativo. Questo comporta che complessivamente la variazione di energia libera del solvente, a seguito dell’aggiunta del soluto, diventi positiva. In questo caso la dissoluzione del soluto è sfavorita. Il polimero tende a compattarsi escludendo l’acqua, sono preferite le interazioni segmento-segmento. In questo caso ho un cattivo solvente.

Se χ è $= 1/2$, allora il termine tra parentesi diventa 0 e la variazione di potenziale chimico tende ad essere nulla. Sono in condizioni θ .

In generale:

Un buon solvente presenta $\chi < 1/2$

Cattivo solvente $\chi > 1/2$

Solvente teta (θ) $\chi = 1/2$

Buon solvente: il polimero si riempie di solvente

Cattivo solvente: il polimero esclude il solvente