

a.a. 2021-2022

Corso di
Chimica delle Macromolecole I

Massa molecolare dei polimeri

Prof. R. URBANI

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

rurbani@units.it

040-558.3684

C11, 2°p, Lab.233



Composizione chimica (COSTITUZIONE)

Struttura (CONFORMAZIONE e CONFIGURAZIONE)

Achitettura (LINEARE, RAMIFICATA, RETICOLATA, DENDRIMERICA,...)

Lunghezza (PESO MOLECOLARE, GRADO DI POLIDISPERSITA')



Proprietà dei sistemi polimerici

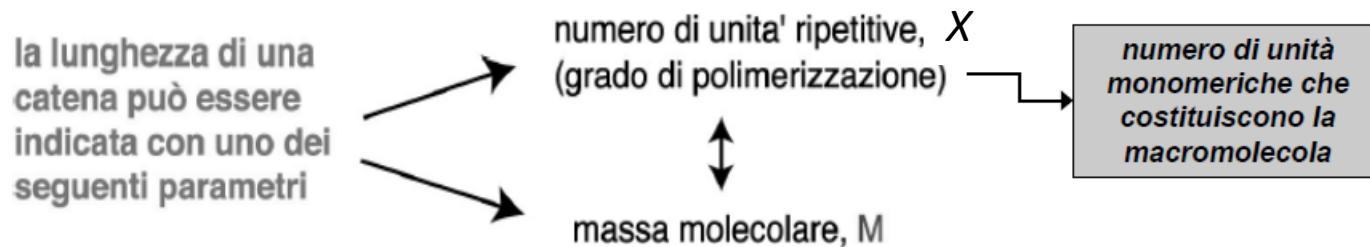
Massa molecolare dei polimeri

Il peso molecolare condiziona molte proprietà:

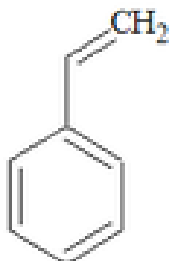
Proprietà fisiche: temperatura di transizione: liquido → gomma → solido;

Proprietà meccaniche : rigidità, elasticità, viscoelasticità...;

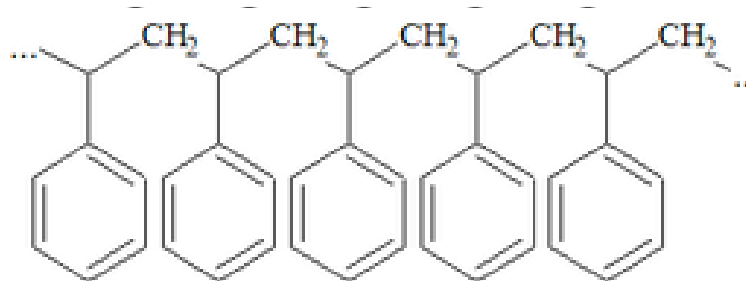
Proprietà in soluzione: solubilità, diffusione, viscosità...



Monómero



Polímero

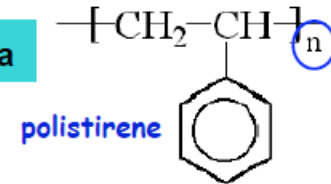


Unità ripetitiva

X unità ripetitiva
Massa molecolare M

grado di polimerizzazione , X

numero di unità monomeriche che costituiscono la macromolecola



classificazione in base al grado di polimerizzazione

- oligomeri $2 < X < 10$
- bassi polimeri $10 < X < 100$
- medi polimeri $100 < X < 1000$
- alti polimeri $X > 1000$

Massa molecolare = $X \times$ Massa unità monomerica

Esempio:

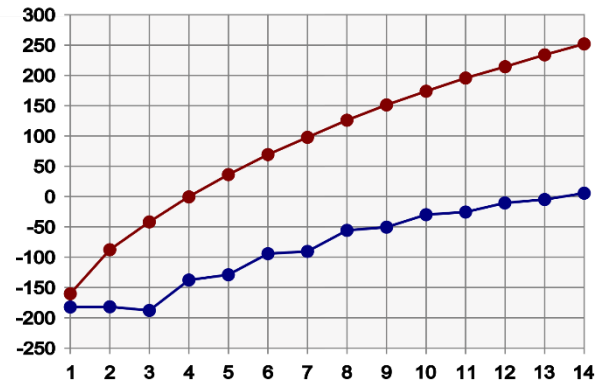
Proprietà del polietilene in funzione del grado di polimerizzazione

$X=\text{CH}_2$	M	T_r (° C)	Aspetto fisico
70	1000	37,5	oleoso
280	4000	93,0	ceroso
500	7000	98,0	solido malleabile
850	12000	104,0	solido rigido
1500	21000	110,0	solido rigido
2700	38000	112,0	solido rigido

Consideriamo la dipendenza dal peso molecolare della serie omologa degli alcani:

Table 1.1 Properties of the alkane/polyethylene series

Number of Carbons in Chain	State and Properties of Material
1-4	Simple gas
5-11	Simple liquid
9-16	Medium-viscosity liquid
16-25	High-viscosity liquid
25-50	Crystalline solid
50-1000	Semicrystalline solid
1000-5000	Tough plastic solid
$3-6 \times 10^5$	Fibers



Correlazione tra le temperature di fusione ed ebollizione degli alcani lineari ed il numero di carboni

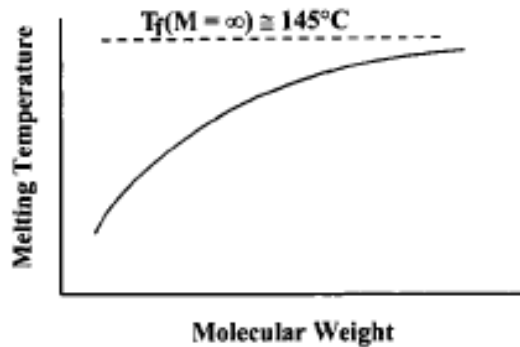
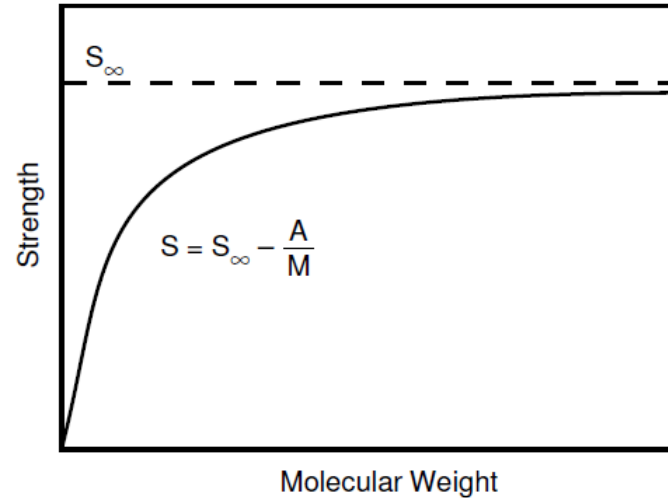


Figure 1.1 The molecular weight-melting temperature relationship for the alkane series. An asymptotic value of about 145°C is reached for very high molecular weight linear polyethylenes.

Consideriamo la resistenza alla trazione:



A bassa massa molecolare (M) la forza è troppo bassa per un utilizzo come materiale. Ad alto peso la forza si avvicina al valore limite S_{∞} . La relazione tra S e M può essere scritta (approssimata) come:

$$S = S_{\infty} - \frac{A}{M}$$

dove A è una costante che dipende dal polimero.

masse molecolari dei polimeri

peculiarità dei materiali polimerici

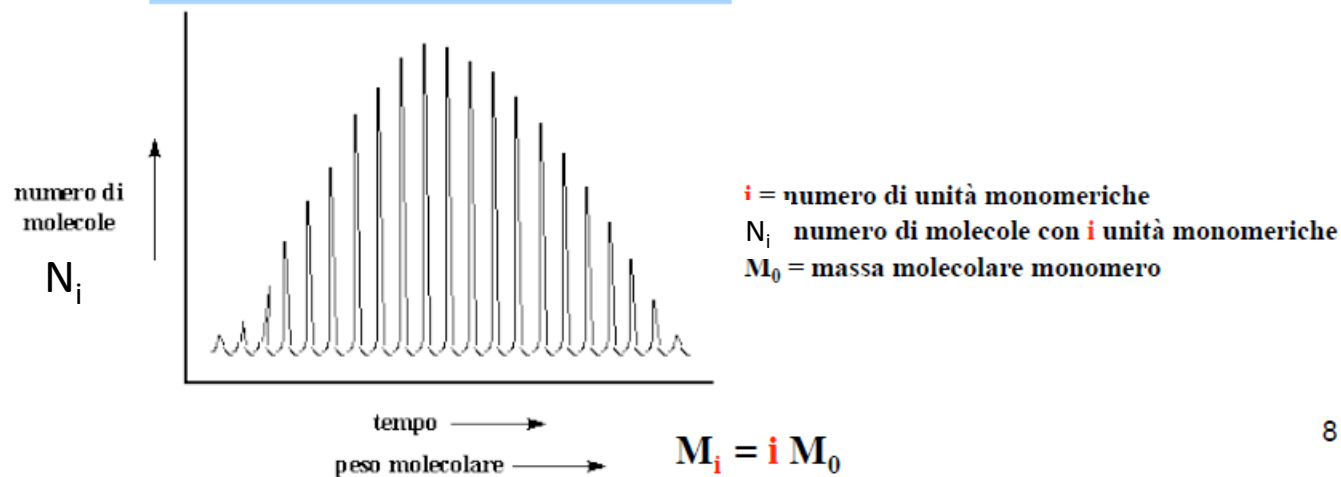
*le diverse catene non
presentano tutte la
stessa lunghezza*



- distribuzione delle masse molecolari
- massa molecolare media,

la massa molecolare
di un polimero è
sempre una media

distribuzione discontinua di masse molecolari in un polimero



Dalla polimerizzazione si ottiene un campione costituito da numerose catene di diversa lunghezza (**diverso grado di polimerizzazione**).

Non si può definire un valore assoluto di massa molecolare ma un valore **medio** che tiene conto della composizione del campione.

La massa molecolare del polimero è una distribuzione di masse molecolari, in cui è rilevante sia il valore della **media**, che la **frequenza** con cui sono presenti le singole catene a diversa massa molecolare.

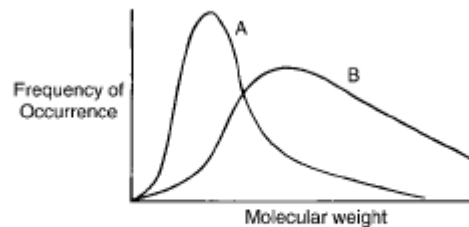


Figure 1.5 Molecular weight distributions of the same polymer from two different sources, A and B.

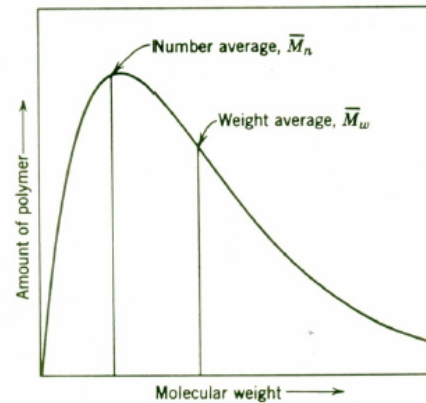
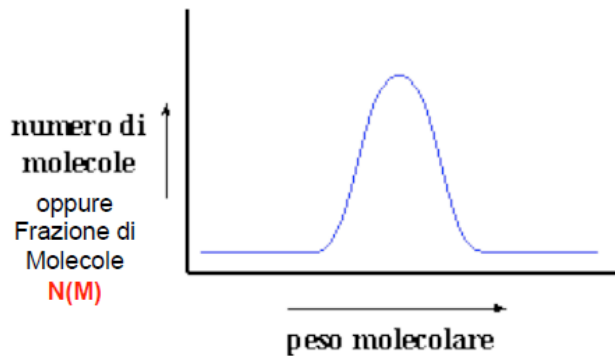
Nel caso precedente la relazione andrebbe riscritta:

$$S = S_{\infty} - \frac{A}{\langle M \rangle}$$

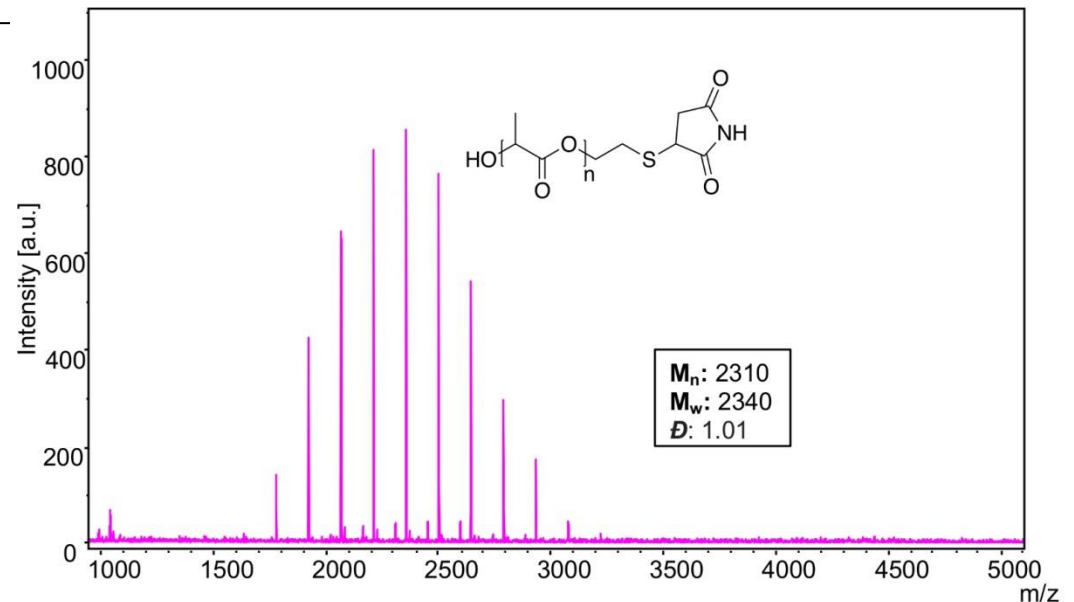
distribuzione delle masse molecolari nei polimeri

le tecniche sperimentali disponibili non consentono di evidenziare la natura discontinua della distribuzione

soprattutto per polimeri di massa molecolare elevata (>50000 uma)



M piccoli
(oligomeri)



le medie delle masse molecolari di polimeri

$$M = \frac{W}{N}$$

N_i moli di catene con p.m. M_i con massa complessiva w_i

$$W = \sum_i w_i \quad \text{peso totale del campione} \quad w_i = N_i M_i$$

$$N = \sum_i N_i \quad \text{numero totale di moli}$$

definendo la frazione molare: $n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^n n_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{peso molecolare numerico medio}$$

Possiamo definire poi una **massa molecolare media ponderale** (media pesata) sulla frazione ponderale w_i'

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^n w_i' M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

dove $W = N \cdot M$ e quindi $w_i' = w_i / \sum w_i = N_i \cdot M_i / \sum N_i \cdot M_i$

le medie delle masse molecolari di polimeri

Confronto tra M_n e M_w



4 pappagalli
(1 kg ciascuno)



1 elefante
(10000 kg)

$$\Sigma N_x M_x = (4 \times 1 \text{ kg}) + (1 \times 10000 \text{ kg}) = 10004 \text{ kg}$$

$$\Sigma N_x = (4 + 1) = 5$$

$$M_n = (\Sigma N_x M_x) / (\Sigma N_x) = (10004 \text{ kg}) / 5 = 2001 \text{ Kg}$$

$$\Sigma W_x M_x = (4 \text{ kg} \times 1 \text{ kg}) + (10000 \text{ kg} \times 10000) \approx 10^8 \text{ kg}^2$$

$$M_w = (\Sigma W_x M_x) / (\Sigma W_x) = (10^8 \text{ kg}^2) / (10004 \text{ kg}) \approx 10000 \text{ Kg}$$

M_n è sensibile al numero delle macromolecole (indipendentemente dal peso)
 M_w è sensibile al peso delle macromolecole (le più pesanti pesano di più)

GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

$$\bar{X} = \frac{PM_{polimero}}{PM_{unità\ ripetitiva}}$$

Il grado di polimerizzazione medio numerico, $\bar{X}_n$, è definito come il rapporto tra il numero di unità monomeriche ed il numero di catene macromolecolari:

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{PM_{unità'ripetitiva}}$$

$$\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w}{PM_{unità'ripetitiva}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_i N_i X_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i X_i$$

$$\bar{X}_w = \sum_i w_i X_i$$

Il rapporto $\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n}$ = è un indice di *polimolecolarità* e viene

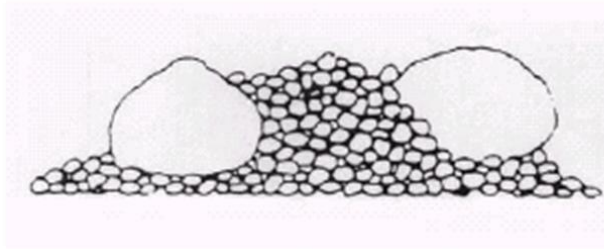
chiamato *polidispersità (P)*

$$P = \frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Un esempio di calcolo

Examples for M_n , M_w , and Polydispersity

Sample A



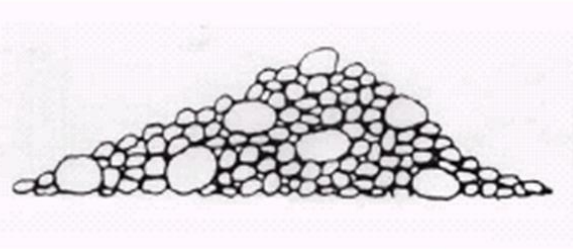
500 stones with 1kg = 500 kg
2 stones with 250 kg = 500 kg
1000 kg

$$M_n = \frac{500 \cdot 1 + 2 \cdot 250}{502} = 1.99$$

$$M_w = \frac{500 \cdot 1^2 + 2 \cdot 250^2}{500 + 500} = 125.5$$

$$P = \frac{M_w}{M_n} = 63.1$$

Sample B



400 stones with 1 kg = 400 kg
100 stones with 6 kg = 600 kg
1000 kg

$$M_n = \frac{400 \cdot 1 + 100 \cdot 6}{500} = 2.0$$

$$M_w = \frac{400 \cdot 1^2 + 100 \cdot 6^2}{500 + 500} = 4.0$$

$$P = \frac{M_w}{M_n} = 2$$

$$\langle M_n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

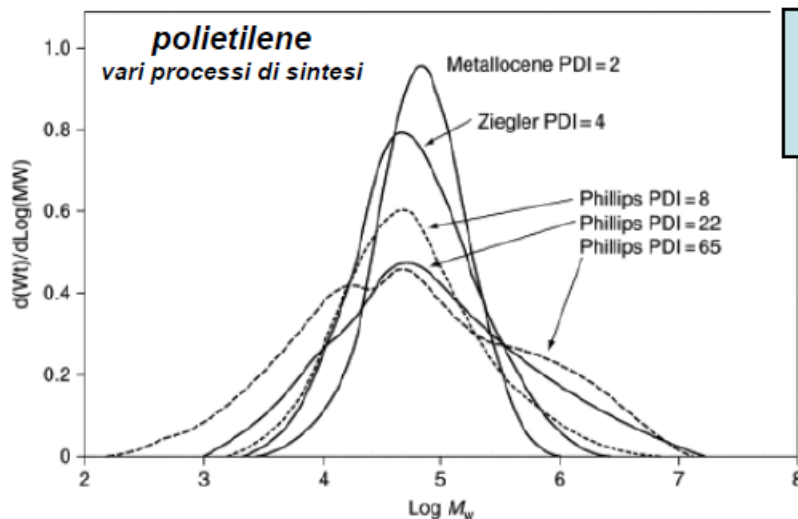
$$\langle M_w \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

L'**indice di polidispersità P** offre una buona stima di come è costituito il sistema (eterogeneità)

distribuzione delle masse molecolari nei polimeri

la conoscenza delle masse molecolari medie non è sufficiente

la distribuzione delle masse molecolari ha largo effetto sulle proprietà del polimero
(in particolare per la lavorabilità)



le **catene corte** danno processi di fusione/cristallizzazione più rapidi e fluiscono più rapidamente

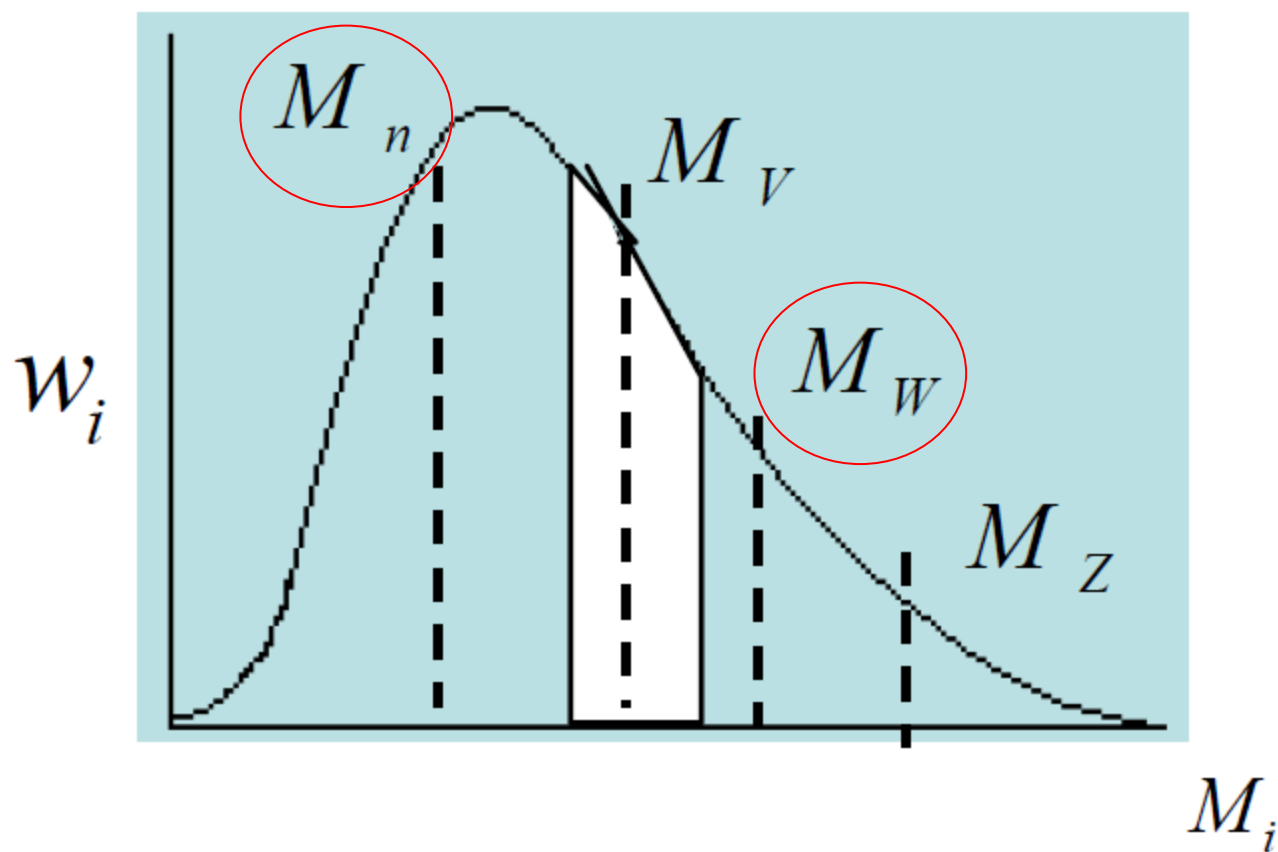
le **catene lunghe** aumentano la resistenza del polimero contribuiscono a “tenerlo insieme”

una distribuzione stretta facilita la fusione/cristallizzazione e rende più “omogena” la viscosità

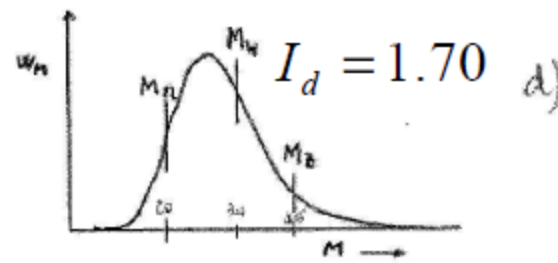
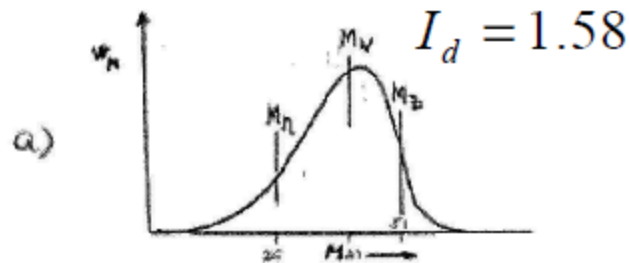
una distribuzione larga

rendere il polimero più adatto a processi di lavorazione come l'estrusione e la termoformatura piuttosto che la formatura a iniezione (*injection molding*)

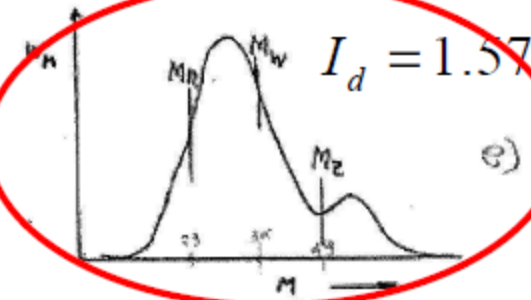
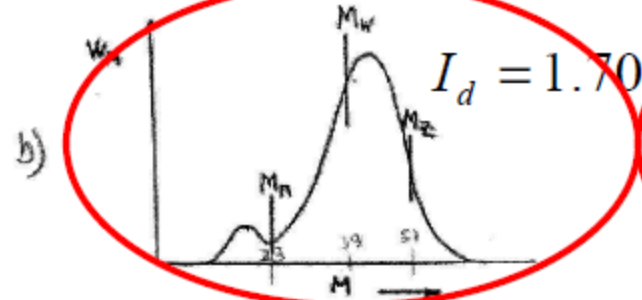
Funzione di distribuzione e pesi medi



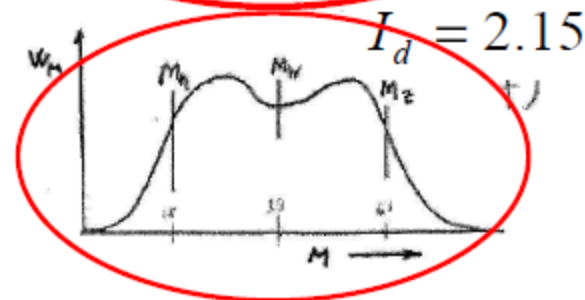
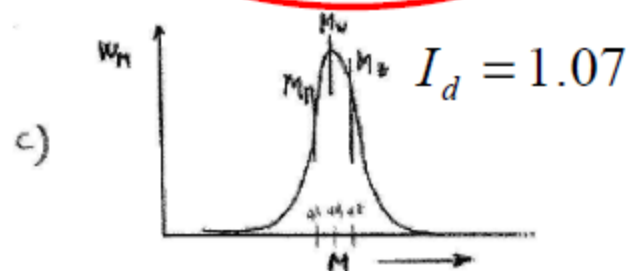
Esempi di distribuzione



$$I_d = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$



N.B.
 $P = I_d$



Distribuzione
bimodale

Curve b) e e) hanno stesso M_n
Curve b) e f) hanno stesso M_w

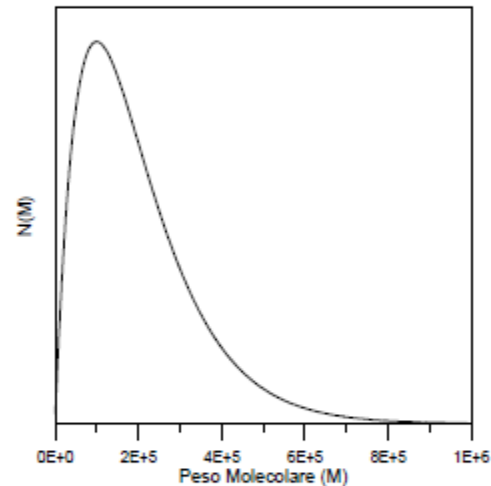
La **distribuzione** del peso molecolare dei polimeri è una **proprietà discreta o discontinua**

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

$$N(M) \equiv \frac{N_i(M)}{\sum_i N_i(M)}$$



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

Frazione (numerica) di macromolecole con peso molecolare compreso tra M_1 e M_2

Momenti di una distribuzione

$$m_k = \int_0^{\infty} M^k N(M) dM$$

$$m_k = \sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i^k$$

$$N_t = \sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) = \int_0^{\infty} N(M) dM = m_0$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) / M_i} = \frac{\int_0^{\infty} M N(M) dM}{\int_0^{\infty} N(M) dM} = m_1 / m_0$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i^2}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i} = \frac{\int_0^{\infty} M^2 N(M) dM}{\int_0^{\infty} M N(M) dM} = \frac{m_2}{m_1}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i^3}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i^2} = \frac{\int_0^{\infty} M^3 N(M) dM}{\int_0^{\infty} M^2 N(M) dM} = \frac{m_3}{m_2}$$

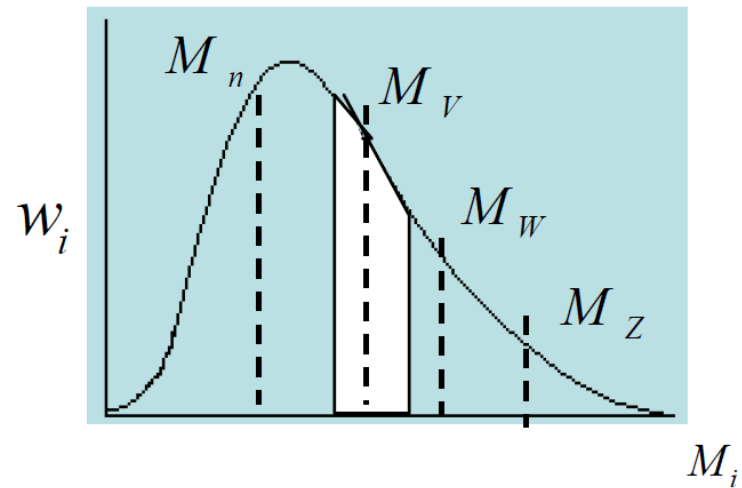
$$\overline{M}_\eta = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i^{1+a}}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i) M_i} = \frac{\int_0^{\infty} M^{1+a} N(M) dM}{\int_0^{\infty} M N(M) dM} = \left(\frac{m_{1+a}}{m_1} \right)^{1/a}$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)M_i^2}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)M_i}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)M_i^3}{\sum_{i=0}^{\infty} N(M_i)M_i^2}$$

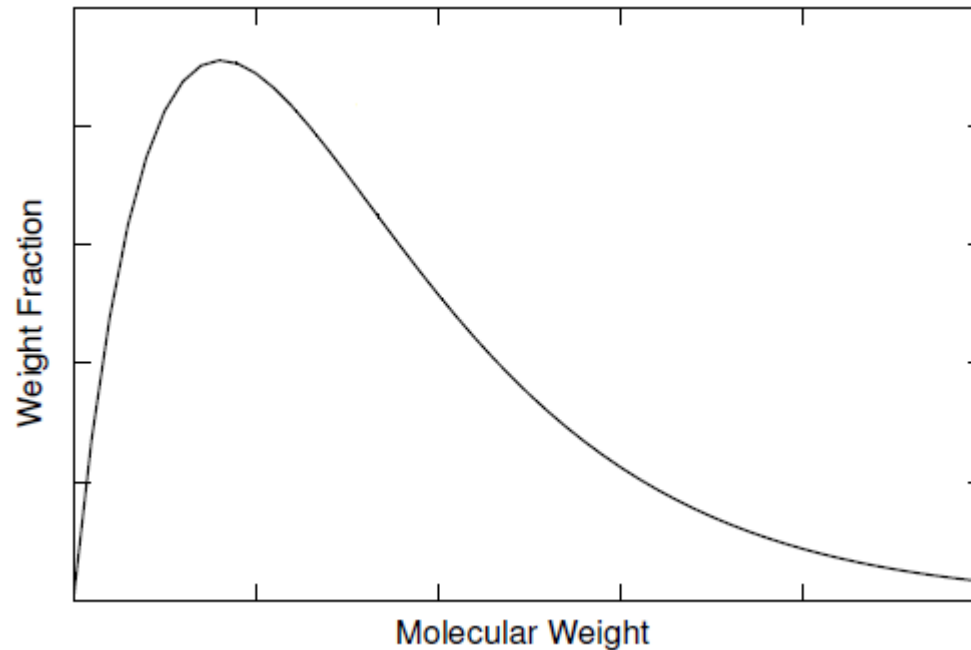
Funzione di distribuzione e pesi medi



E possibile generalizzare

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

Perché la distribuzione dei pesi molecolari ha questa forma?



La curva si chiama «**distribuzione più probabile**» o «**di Flory**» e può essere spiegata (Flory 1940) con la polimerizzazione di un monomero bifunzionale: A—B (es. HO-CH₂-COOH)

La reazione è:



Definiamo p la frazione di gruppi (terminali) di tipo A che hanno reagito ad un certo stadio della polimerizzazione (**grado di conversione**).

Poiché 1 gruppo A reagisce con 1 gruppo B, lo stesso p vale anche per B.

Spesso p può essere misurato, p.es. titolando i gruppi acidi residui durante la polimerizzazione.

Una molecola a caso ad un certo stadio di polimerizzazione ($p \neq 0$) ha un gruppo A come terminale che non ha reagito.

La probabilità che anche il gruppo B adiacente non abbia reagito è ($1-p$).

Quindi la probabilità che la molecola scelta a caso sia un monomero è:

$$P_{x=1} = (1 - p)$$

La probabilità che la molecola scelta sia un dimero comporta che il primo monomero abbia reagito (probabilità = p) ed il secondo no (probabilità = $(1-p)$).
Quindi:

$$P_{x=2} = p(1-p)$$

Continuando, la probabilità che la molecola scelta a caso abbia un grado di polimerizzazione x è:

$$P_x = p^{x-1}(1-p)$$

Nella miscela ci sono N_x molecole con grado di polimerizzazione x in un totale di N molecole (polimeri più monomeri):

$$N_x = Np^{x-1}(1-p)$$

N è in relazione col numero di monomeri iniziale N_0 come:

$$N = N_0(1 - p)$$

10 monomeri = 10 molecole $\rightarrow$

1 dimero e 8 monomeri = 9 molecole $\rightarrow$

1 trimero e 7 monomeri = 8 molecole $\rightarrow$

1 tetramero e 6 monomeri = 7 molecole.....

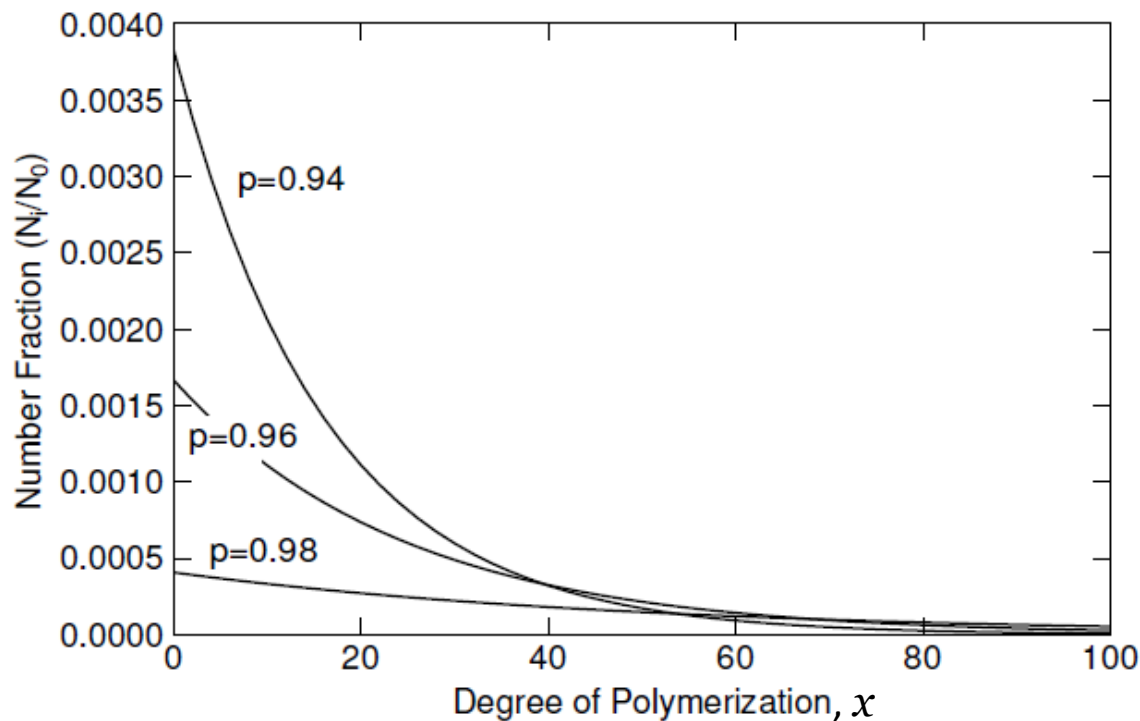
Sostituendo N nell'equazione precedente si ha:

$$N_x = N_0 p^{x-1} (1 - p)^2$$

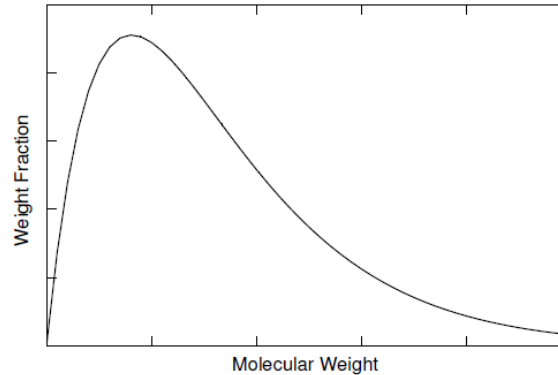
che descrive la distribuzione completa dei polimeri.

Si chiama **distribuzione più probabile** o **distribuzione di Flory**.

La trattazione è molto semplificata, ma corrisponde bene a quello che si ottiene realmente per le reazioni di polimerizzazione con condensazione. Le curve che descrivono N_x a diversi valori di p sono le seguenti:



Per qualsiasi valore di p sono presenti tutte le masse molecolari, ma sorprendentemente per tutti i valori di p la specie più probabile è il monomero.

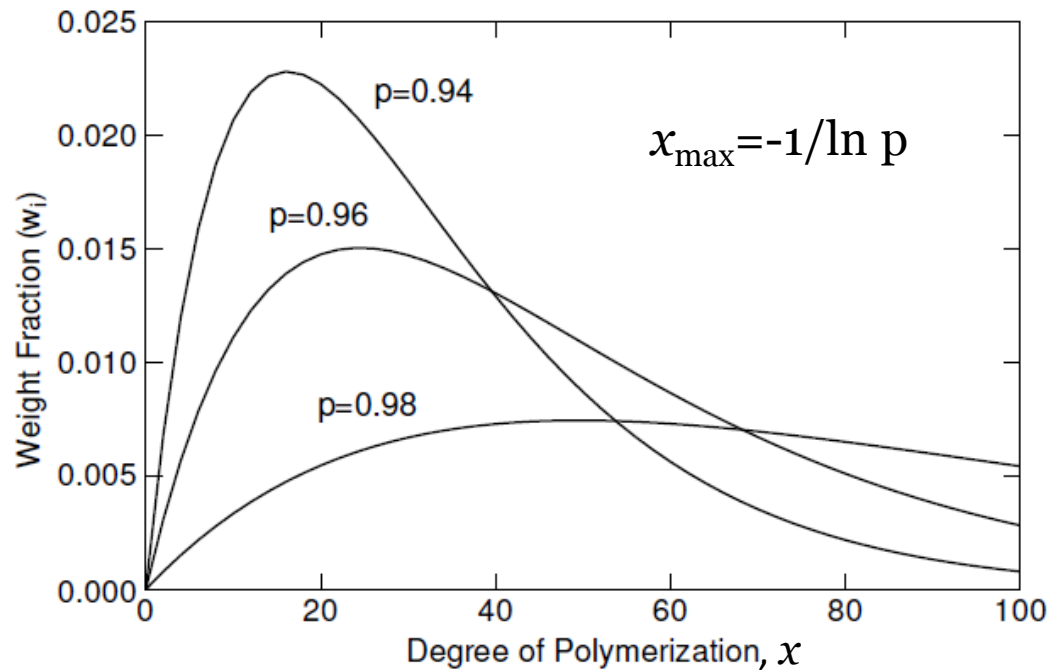


Per ottenere la curva di distribuzione dobbiamo passare alla **frazione in peso di polimeri con lunghezza *i***.

Questa è definita da:

$$w_x = \frac{xM_0N_x}{N_0M_0} = \frac{xN_x}{N_0} = xp^{x-1}(1-p)^2$$

Le curve che descrivono la distribuzione della frazione in peso sono:



Dove la specie prevalente non è il monomero che, sebbene presente in buona quantità, pesa molto poco

Per $p \rightarrow 1$ $x_{\max} = -1/\ln p \approx 1/(1-p) = X_n$

La distribuzione di Flory rappresenta la distribuzione ***più probabile in senso termodinamico*** e corrisponde quindi ad una situazione di equilibrio a cui si arriverebbe anche partendo da un'altra via.

Ad esempio degradando una lunga catena in modo statistico e valutando le frazioni in PM (o x) che si formano a vari gradi di conversione.

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_i N_i X_i}{\sum_i N_i} \quad \bar{X}_w = \sum_i w_i X_i$$

$$N_i = N_0 p^{i-1} (1-p)^2$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad [5.32]$$

$$\bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p} \quad [5.33]$$

da cui è possibile calcolare l'indice di dispersione che fornisce una stima dell'ampiezza della distribuzione delle masse molecolari:

$$\text{polidispersità } P = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1+p$$

All'inizio del processo si ha che p è uguale a zero e P è pari a 1, avendo tutti i monomeri uguale lunghezza. All'aumentare della conversione la polidispersità aumenta, mantenendo però valori assai contenuti. Poiché per raggiungere elevate masse molecolari p deve essere molto prossimo a 1, l'indice di polidispersità dei polimeri ottenuti sarà molto vicino a 2. Tale valore, confrontato per esempio con quelli tipici dei processi di polimerizzazione di inserzione, risulta assai contenuto ed è indice di una grande uniformità delle catene polimeriche, da cui deriva una stretta distribuzione della lunghezza delle catene stesse.

Per analizzare il grado di eterogeneità di un campione, si può definire la deviazione standard (al quadrato) della distribuzioni di frequenze di M rispetto ad M_n :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i N_i (M_i - M_n)^2}{\sum_i N_i} \geq 0$$

si ricava:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} - \frac{2M_n \sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} + M_n^2 =$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} - \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} - 2 M_n^2 + M_n^2 =$$

$$\sigma^2 = M_w M_n - M_n^2$$

da cui: $M_w/M_n = 1 + (\sigma^2 / M_n^2) \geq 1$

Esempio: PE ad alta pressione la ramificazione accidentale può portare a campioni con $M_w/M_n \approx 25$

Tabella 1: Principali metodi di determinazione dei pesi molecolari e loro caratteristiche

Metodo	Grandezza misurata	Tipo di media	Intervallo di pesi molecolari	Tipo di misura
➡ Osmometria a membrana	Pressione osmotica (variazione di potenziale chimico)	M_n	$5 \times 10^3 - 10^5$	assoluto
Osmometria a tensione di vapore	Tensione di vapore	M_n	$< 10^4$	assoluto
➡ Fotodiffusiometria o <i>Light Scattering</i>	Intensità di luce diffusa	M_w	$10^3 - 10^6$	assoluto
➡ Viscosimetria	Viscosità (tempo di efflusso)	$M_\eta \approx M_w$	$> 5 \times 10^3$	relativo
Ultracentrifugazione	Velocità di sedimentazione	tutte	$> 10^4$	assoluto
➡ Cromatografia a permeazione di gel (GPC)	Volume o tempo di ritenzione	tutte	$> 10^3$	relativo