



Corso di

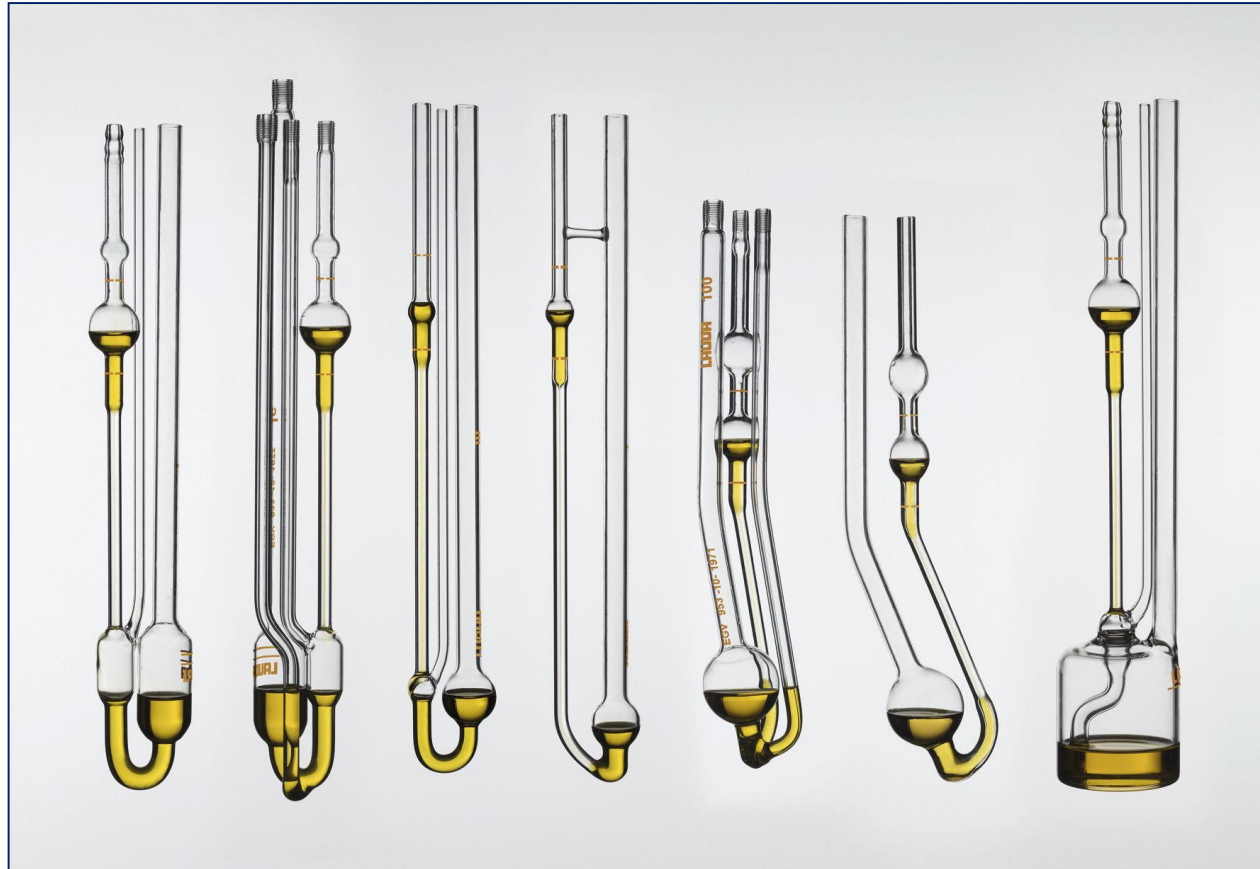
Chimica delle Macromolecole I

Prof. R. URBANI

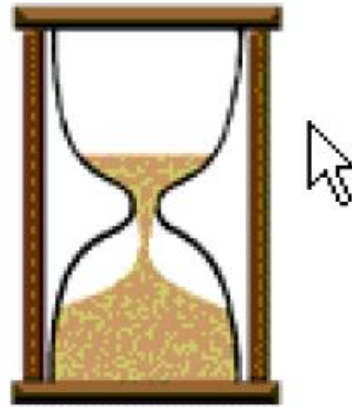
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
a.a. 2020-2021

**Caratterizzazione di macromolecole
in soluzione:
VISCOMETRIA**

Viscometria di soluzioni polimeriche



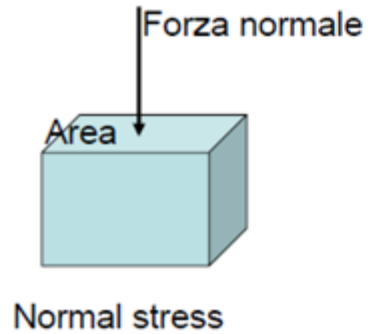
La viscometria è parte della reologia



Panta rei

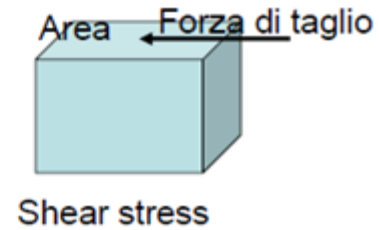
Πάντα ρεῖ

La reologia è lo studio della deformazione
e del flusso della materia.



↓

Solidi elastici



↓

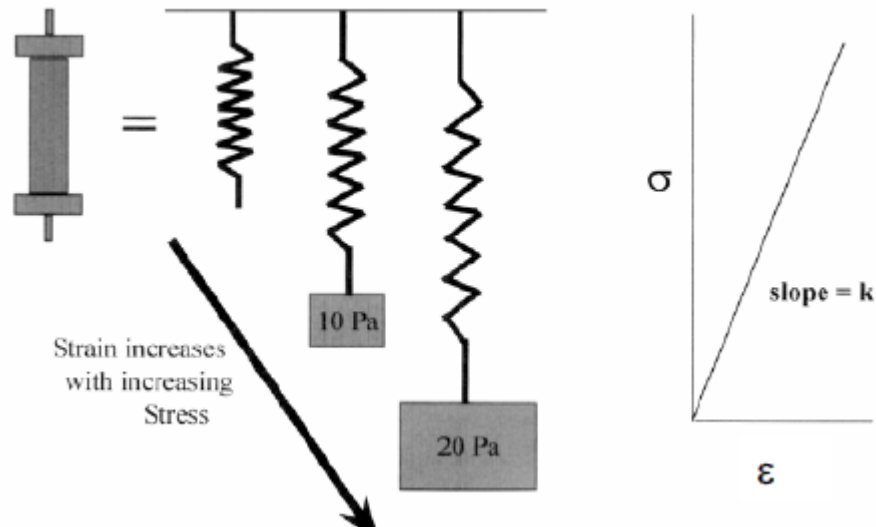
Fluidi viscosi

SOLIDI PURAMENTE ELASTICI

Nei materiali puramente elastici la deformazione dipende solamente dallo strain applicato, seguono cioè la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

La costante di proporzionalità tra lo stress e lo strain è definito **modulo di Young o modulo elastico (E)** ed è in relazione con la resistenza di un materiale alla deformazione (rappresenta cioè la rigidità del materiale). Il modulo di Young ha le dimensioni di una pressione (in genere espresso in GPa).

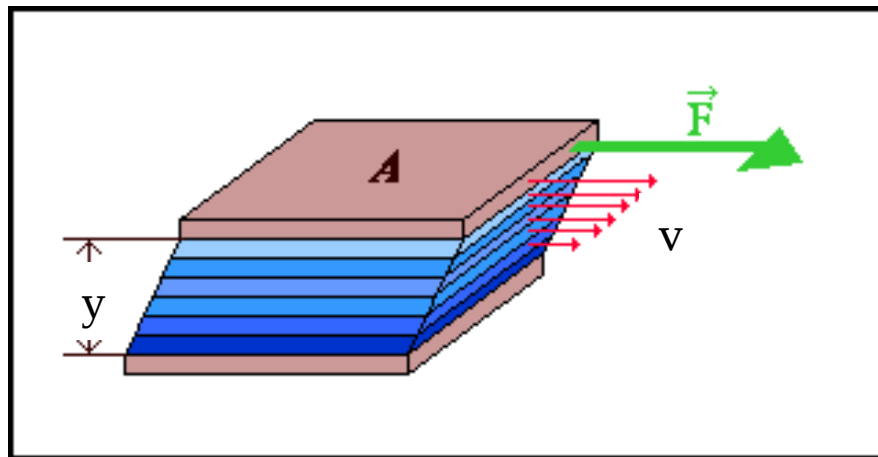


LIQUIDI PURAMENTE VISCOSI

Il modulo della forza F risulta direttamente proporzionale a $\mathbf{v}$ e ad $\mathbf{A}$ ed inversamente proporzionale alla distanza z tra le lastre attraverso un coefficiente di proporzionalità detto ***coefficiente di viscosità η*** :

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{\partial v}{\partial y} = \eta D \text{ (shear rate)}$$

legge di Newton



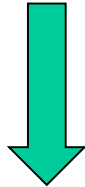
Matematicamente, la shear rate è calcolata come La differenza di velocità (dv) tra due strati di liquido, separati da una distanza piccolissima (dy),

$$D = \frac{dv}{dy} \Rightarrow \frac{m/s}{m} = s^{-1}$$

Dimensioni di η : $N \cdot s/m^2 = Pa \cdot s$

In generale, per lo studio dei vari materiali si procede:

Liquidi e semi solidi
(materiali che scorrono)

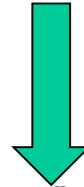


Shear stress



FLUSSO
(shear rate)

Solidi



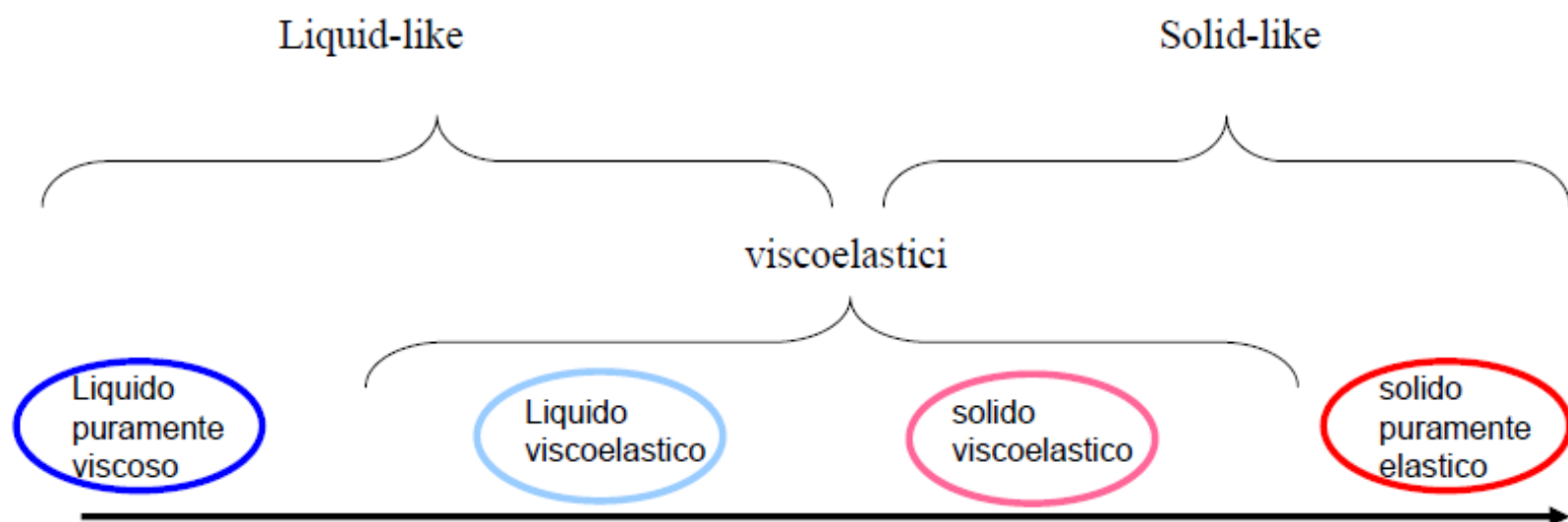
Stress (se ne usano vari tipi, in
genere quello tensile o di
piegamento)



DEFORMAZIONE)

Naturalmente la sequenza può anche essere invertita: si deforma un materiale di una certa quantità e si determina lo stress necessario per quella deformazione. Il risultato non cambia.

Dal punto di vista reologico, il comportamento di tutti i materiali ricade all'interno di un range di proprietà definito dai limiti estremi di liquido puramente viscoso e solido puramente elastico. Ogni materiale si comporterà in un certo modo a seconda della sua struttura e del tempo di analisi.



Materiali viscoelastici

La maggior parte dei **materiali reali ha in realtà un comportamento intermedio rispetto a quello previsto per un liquido puramente viscoso o un solido puramente elastico.**

Naturalmente i materiali reali potranno assomigliare al solido puramente elastico (solidi viscoelastici o materiali solid-like) o al liquido puramente viscoso (fluidi liquid-like o liquidi viscoelastici), in ogni modo in tutti è riscontabile :

- un comportamento tempo-dipendente,**
- la deformazione osservata può essere considerata come la somma della componente elastica e della componente viscosa.**

Se c'è proporzionalità tra carico e deformazione, allora ci troviamo all'interno del regime **viscoelastico lineare** ed il comportamento può essere descritto da modelli matematici ottenuti combinando in modo additivo le equazioni di Newton ed Hooke.

Oltre un certo valore di carico o deformazione anche il comportamento viscoelastico diviene non lineare.

La viscoelasticità può essere evidenziata da test stress-strain o curve di flusso quando il comportamento dei materiali si allontanano marcatamente da quello dei materiali ideali (ossia quando il numero di Deborah si avvicina ad 1).

Nell'ambiente, un materiale (polimerico) è destinato a rispondere a forze esterne.

I modi di rispondere sono diversi, ma raggruppabili in tre tipi:

- 1) **rigidamente**: come si comportano cristalli (polimerici) o materiali ceramici: lo sforzo viene sopportato dalle forze che tengono insieme atomi o molecole;
- 2) l'energia può essere utilizzata per deformazioni semipermanenti: **materiali viscoelastici** (polimeri non-cristallini);
- 3) L'energia può essere dissipata con deformazioni permanenti: **materiali plastici**.

I sistemi polimerici sono sostanze che si comportano sia come solidi che come fluidi. Le caratteristiche viscoelastiche sono legate alla struttura molecolare ossia alle dimensioni ed alla flessibilità delle catene macromolecolari.

Viscosità di soluzioni (di liquidi)

Una soluzione polimerica ha una viscosità considerevolmente più alta di quella del solvente puro.

L'incremento di viscosità si verifica anche a concentrazioni molto basse, soprattutto quando il polimero è ad alta massa molecolare o è un **polielettrolita**.

Qualitativamente, la viscosità della soluzione di polimero aumenta quanto maggiore è il “volume” occupato da ogni singola catena polimerica.

Con un esperimento **di viscosimetria su soluzioni diluite** (a T costante) si può correlare l'aumento di viscosità con la **massa molecolare**, ma anche con le **dimensioni idrodinamiche della catena polimerica** che dipendono, oltre che dalla massa molecolare, dalla struttura del polimero, dalla sua forma spaziale e dalle **interazioni di solvatazione** (cioè dal solvente e dalla temperatura).

Il principale vantaggio di questa tecnica è senz'altro la **semplicità**, la **velocità** e il **basso costo** della misura e della strumentazione da utilizzare.

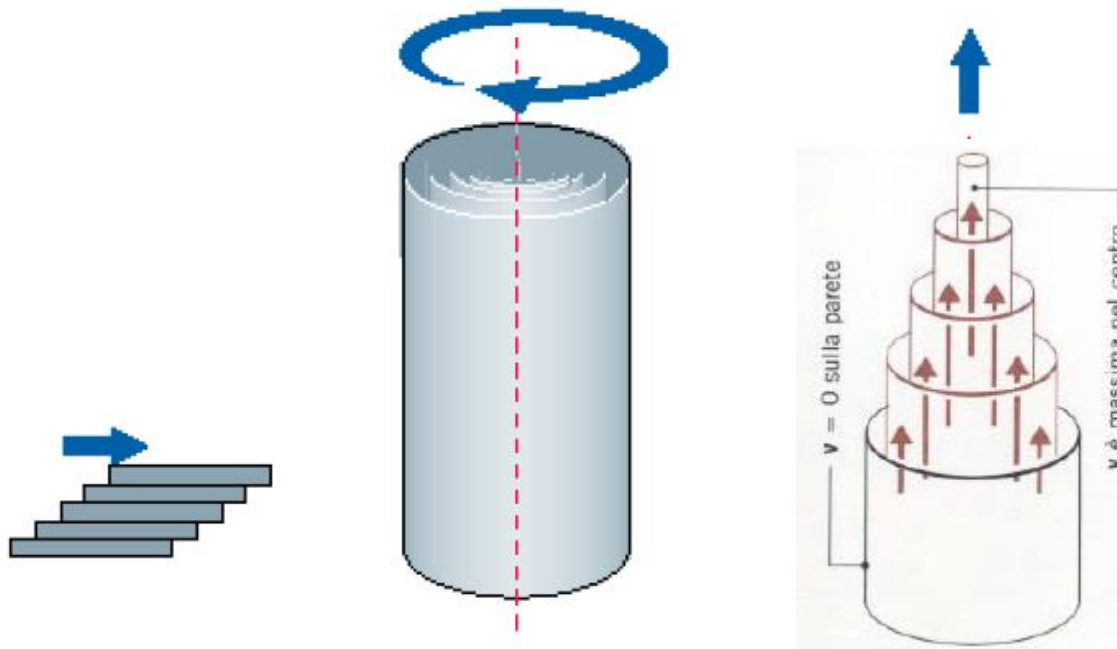
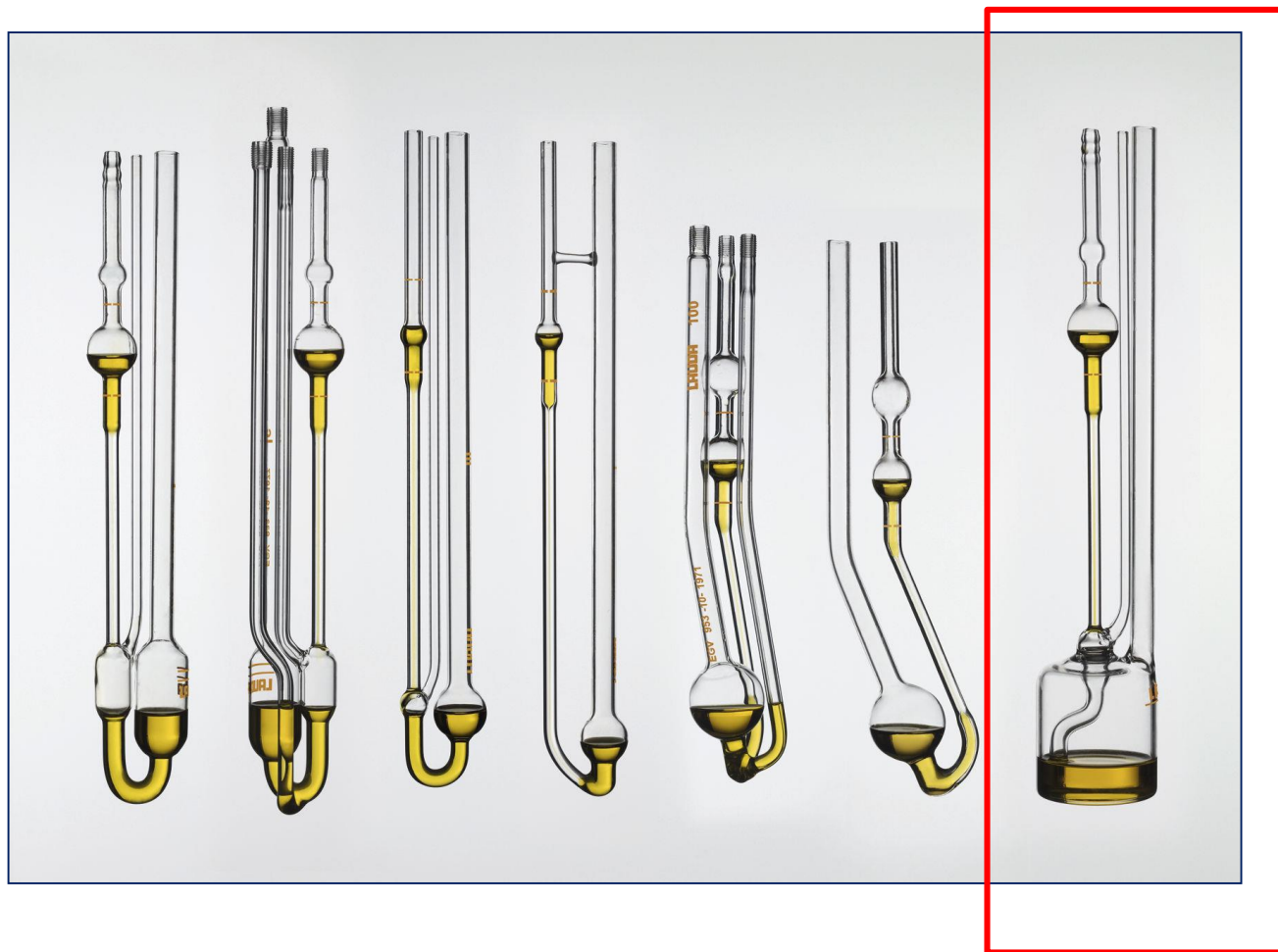


Fig. 3.2 *Different types of shearing.*

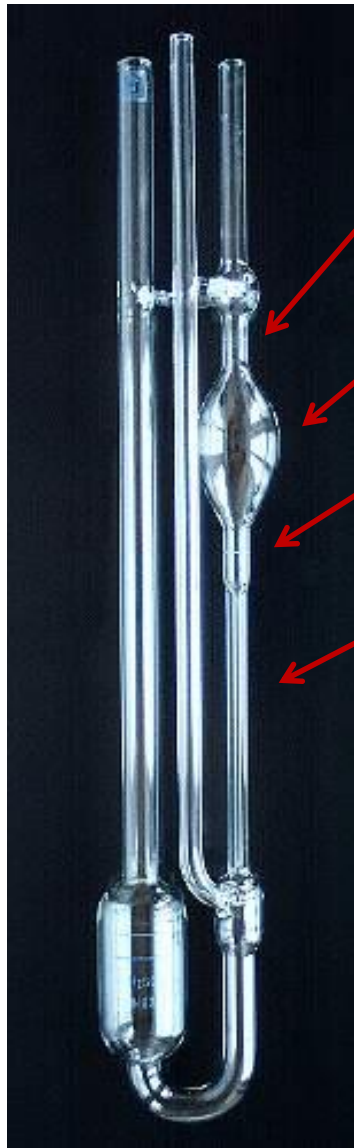
Curve di flusso (viscometria)

Si basano sulla relazione tra lo **shear stress** e lo **shear rate** quando il campione è sottoposto ad un flusso di taglio.

Viscosimetria capillare



viscosimetria capillare



Menisco 1

Volume costante

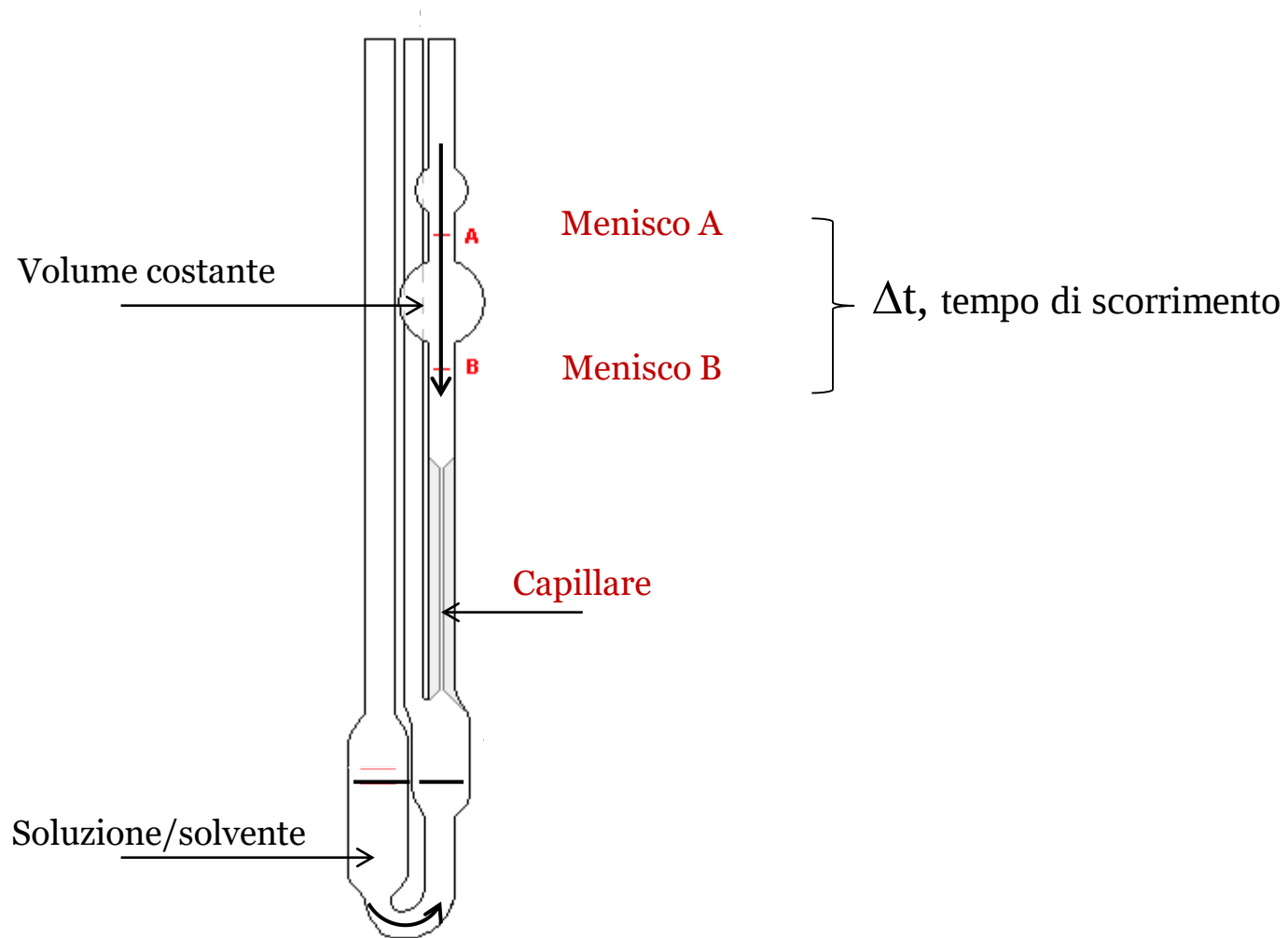
Menisco 2

Capillare



La misura della viscosità di una soluzione diluita di polimero in funzione della sua concentrazione viene effettuata mediante ***viscosimetri a capillare del tipo “Ubbelohde”***, (figura).

In questo tipo di viscosimetro si misura il tempo di scorrimento attraverso un capillare a sezione definita di un volume costante di soluzione. Il tempo di scorrimento è determinato dal passaggio del menisco di liquido a due livelli definiti mediante due fotocellule oppure in modo manuale.



La **legge di Hagen-Poiseuille** esprime il volume per unità di tempo V/t di liquido con viscosità η e densità ρ , che fluisce attraverso un capillare (verticale) di dimensioni definite (lunghezza l e raggio r):

$$\frac{V}{t} = \frac{hg\rho\pi r^4}{8l\eta}$$

dove h e g sono l'altezza della colonna e la costante gravitazionale ($h g \rho = \Delta P$ è la pressione esercitata).

Da cui:

$$\eta = \rho t \left(\frac{\pi r^4 hg}{8lV} \right) = \rho t Q$$

Q è una costante che contiene i parametri strumentali.

Definizioni di viscosità

Ci sono diversi tipi di viscosità che si possono incontrare nella fluidodinamica.

Per prima cosa, bisogna distinguere la viscosità cinematiche dalla viscosità dinamica.

La dimensione della viscosità dinamica è il **Poise** o **Pa·sec** e le dimensioni sono $[ML^{-1}T^{-1}]$.

La viscosità cinematica ha dimensioni di $[L^2T^{-1}]$ ed è quindi indicata come una diffusività.

Per un fluido complesso in cui la viscosità del solvente viene modificata da una concentrazione **c** di una specie presente in soluzione, vengono definite le seguenti viscosità:

viscosità relativa	$\eta_r = \eta / \eta_0$	η_0 = solvente
--------------------	--------------------------	---------------------

viscosità specifica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$
---------------------	--------------------------

viscosità ridotta	$\eta_{red} = \eta_{sp} / C$
-------------------	------------------------------

viscosità intrinseca	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp} / C$
----------------------	---

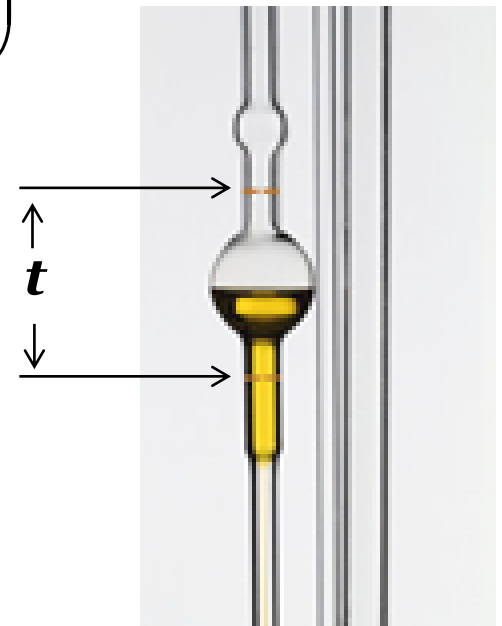
Essendo i parametri strumentali di difficile determinazione si esegue una **misura relativa** rispetto al solvente dove si elimina la costante ***Q***.

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

Ovvero la differenza tra la viscosità della soluzione polimerica e quella del solvente normalizzata per quella del solvente = **viscosità specifica**.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 = \left(\frac{t\rho}{t_0\rho_0} \right) - 1 \approx \left(\frac{t}{t_0} \right) - 1$$

Essendo la soluzione diluita, la densità della soluzione ***ρ*** e la densità del solvente ***ρ_o*** sono sostanzialmente uguali.



L'interpretazione empirica della variazione di viscosità dovuta alla presenza di un soluto polimerico viene descritta dalla dipendenza della viscosità specifica η_{sp} della soluzione polimerica in funzione della concentrazione di polimero c :

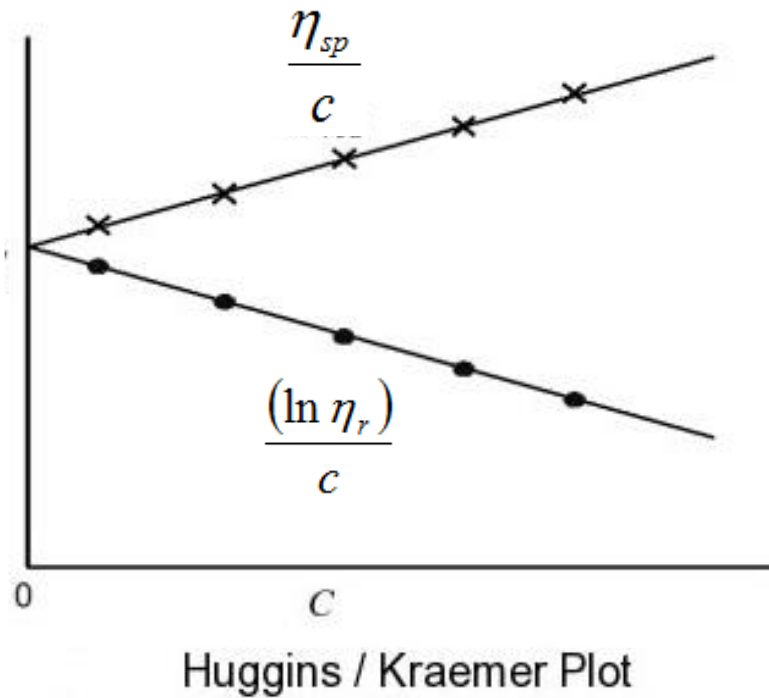
$$\eta_{sp} = [\eta]c_2 + k'[\eta]^2 c_2^2 + \dots$$

dove k' è una costante (**costante di Huggins**, in genere con valore tra 0.2 e 0.5) che dipende dalla solvatazione ed $[\eta]$ è definita come **viscosità intrinseca** ed ha le dimensioni di un inverso della concentrazione (secondo la IUPAC c deve essere espressa in **g/cc**, ma è uso comune esprimerla concentrazione in **g/dL**).

In soluzione diluita:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad \text{equazione di Huggins}$$

Permette di ricavare $[\eta]$ dall'intercetta e k' dalla pendenza.



Esiste un'altra equazione empirica, l'equazione di Kraemer:

$$\frac{(\ln \eta_r)}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c$$

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

la costante di Kraemer assume comunemente valori **negativi** ed è correlata alla costante di Huggins dalla relazione:

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

Capire il significato di viscosità intrinseca

$[\eta]$ deriva dalla misura dell'aumento di viscosità normalizzato per la concentrazione e quindi ha le dimensioni dell'inverso di una concentrazione, cioè ha le dimensioni di un “***volume specifico***”.

Il suo valore numerico è rappresentabile concettualmente come ***il rapporto tra il volume che la macromolecola occupa*** (a fini della misura della viscosità) ***e la massa molecolare della stessa***.

A parità di massa, la viscosità intrinseca sarà tanto più grande quanto maggiore sarà il fattore di espansione (cioè la bontà del solvente). ***Quindi c'è una dipendenza dal solvente.***

Nel caso di polimeri, più o meno espansi e con forme più o meno raggomitolate, vale la legge empirica detta di **Mark-Houwink**, secondo cui la viscosità intrinseca **$[\eta]$** varia con “una potenza” della massa molecolare:

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

dove **K** è una costante tipica del sistema polimero-solvente-temperatura ed il coefficiente **a** dipende dalle caratteristiche di espansione e di forma della catena polimerica nelle condizioni sperimentali.

L'equazione di Mark-Houwink si ottiene dalle equazioni di Einstein:

$$\begin{aligned}\eta_{sp} &= (5/2)(c/M)N_A V_h \\ [\eta] &= (5/2)N_A V_h/M\end{aligned}$$

Dove V_h è il volume idrodinamico definito come:

$$V_h = \left(\alpha_\eta \langle R_g \rangle_0^{1/2} \right)^3$$

Da cui si ottiene la viscosità intrinseca:

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha_\eta^3 \left(\langle R_g^2 \rangle_0^{3/2} / M \right)$$

Per diverse coppie polimero-solvente
in condizioni θ
 $\Phi_0 = 3.7 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$

dove Φ_0 è una costante che dipende dalla distribuzione dei segmenti di catena nel coil. Otteniamo così:

$$[\eta] = K_\theta \alpha_\eta^3 M^{1/2}$$

con
$$K_\theta = \Phi_0 \left(\langle R_g^2 \rangle_0 / M \right)^{3/2}$$

L'equazione della viscosità intrinseca è chiamata equazione di Flory-Fox che viene poi sviluppata come equazione di Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M^a \quad \text{con } a \text{ una costante che varia da 0.5 a 0.8}$$

per polimeri flessibili, in condizione θ

Equazione di Mark-Houwink

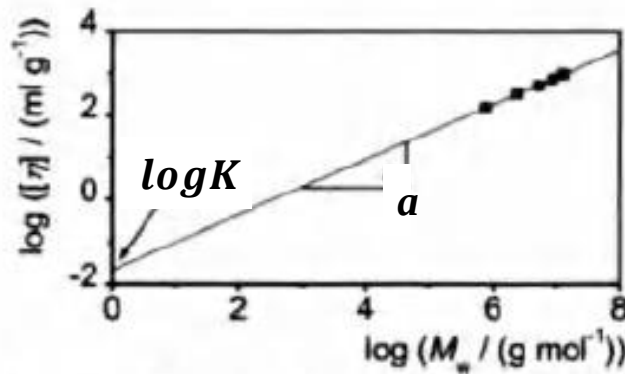
$$[\eta] = KM^a$$

- $a=0$ aggregati compatti di sfere, strutture hyperbranched compatte
- $a=0.5$ polimeri più flessibili, condizione θ
- $a=0.8$ coil espansi in buoni solventi
- $a=1-2$ polimeri «rod-like» semi-flessibili, strutture elicoidali
- $a=2$ polimeri «rigid rod» con struttura completamente rigida

Per un polimero di forma sferica il coefficiente **α** varia da **0.5** (in un solvente in condizioni "***non-perturbate***«), a circa **1 per una catena molto espansa**.

l'ulteriore espansione di una catena deve necessariamente portare ad una asimmetria spaziale della catena che, al limite, finisce con l'assumere la forma di una "***bacchetta rigida***", per la quale ***il coefficiente tende a 2***.

La conoscenza di **K** ed **α** da misure di campioni polimerici a massa molecolare definita (monodispersa), in condizioni di solvente e temperatura definiti, permette di utilizzare questa calibrazione per ricavare la **massa molecolare** incognita di un campione dello stesso polimero (nelle stesse condizioni di solvente e temperatura).



$$\log[\eta] = \log K + a \log M_w$$

Fig. 6.1. Determination of the exponent a from the slope and the constant $K_{[\eta]}$ from the intersection with the y-axis when plotting $\log [\eta]$ as a function of $\log M$. Values for the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the polycation poly(acrylamide-co-(N,N,N -trimethyl- N -[2-methacryloethyl]-ammoniumchloride) (PTMAC) in 0.1 mol/l NaNO_3 solution are taken from Fig. 4.2. The copolymer consists of 8 mol% TMAC and 92 mol% AAm. Molar mass values were determined with multi-angle laser light scattering (MALLS), data from [102]



American Polymer Standards Corporation

Providing Molecular Weight Determination Services and Polymer Standards since 1983

[Home](#) [Polymer Standard](#) [Testing Services](#) [SDS Information](#) [Technical Data](#) [Printable Catalog](#) [Contact Us](#)

Mark-Houwink Parameters for Polymers

Polymer	Solvent	°C	a; K (dl/gm)
Amylose	DMSO	20°C	0.820; 0.0000397
Amylose	Water	20°C	0.680; 0.0001320
Amylose	Formamide	20°C	0.670; 0.0002260
Amylose Propionate	THF	25°C	0.610; 0.024800
Amylose Acetate	THF	25°C	0.700; 0.010800
Amylose Butyrate	THF	25°C	0.700; 0.011100
Butyl Rubber	THF	25°C	0.750; 0.000085
Bun a-N-rubber	Acetone	25°C	0.640; 0.0005000
Bun a-N-rubber	Chloroform	25°C	0.680; 0.0005400
Cellulose Acetate	DMAc	25°C	0.600; 0.001910
Cellulose Acetate	DMSO	25°C	0.610; 0.001710
Cellulose Acetate	Water	25°C	0.600; 0.000209
Cellulose Diacetate	THF	25°C	0.688; 0.051300

Polyacrylic Acid-Na Below Mw = 20,000	0.05M Na2SO4	30°C	0.5000; 0.0017400
Polyacrylic Acid - Na Below Mw = 20,000	0.05M Na2SO4	30°C	0.8600; 0.0000400
Polyacrylic Acid - Na	0.50M NaBr	15°C	0.6200; 0.0005270
Polyacrylic Acid - Na	2.00M NaOH	25°C	0.6400; 0.0004220
Polyacrylic Acid	1,4-dioxane	30°C	0.5000; 0.0007600
Polyacrylamides	0.05M Na2SO4	30°C	0.6600; 0.0003730
Polyacrylamides	Water	30°C	0.8000; 0.0000631
Polyacrylamides	0.15M Na2SO4 1%AA	35°C	0.6400; 0.0004159
Polyacrylonitrile	DMF	30°C	0.750; 0.000393
Polyacrylonitrile	DMF	30°C	0.750; 0.000209
Polyacrylonitrile	DMF	20°C	0.780; 0.000177
Polyacrylonitrile	DMF	80°C	0.450; 0.012600
Polyacrylonitrile	DMAc	35°C	0.767; 0.000275

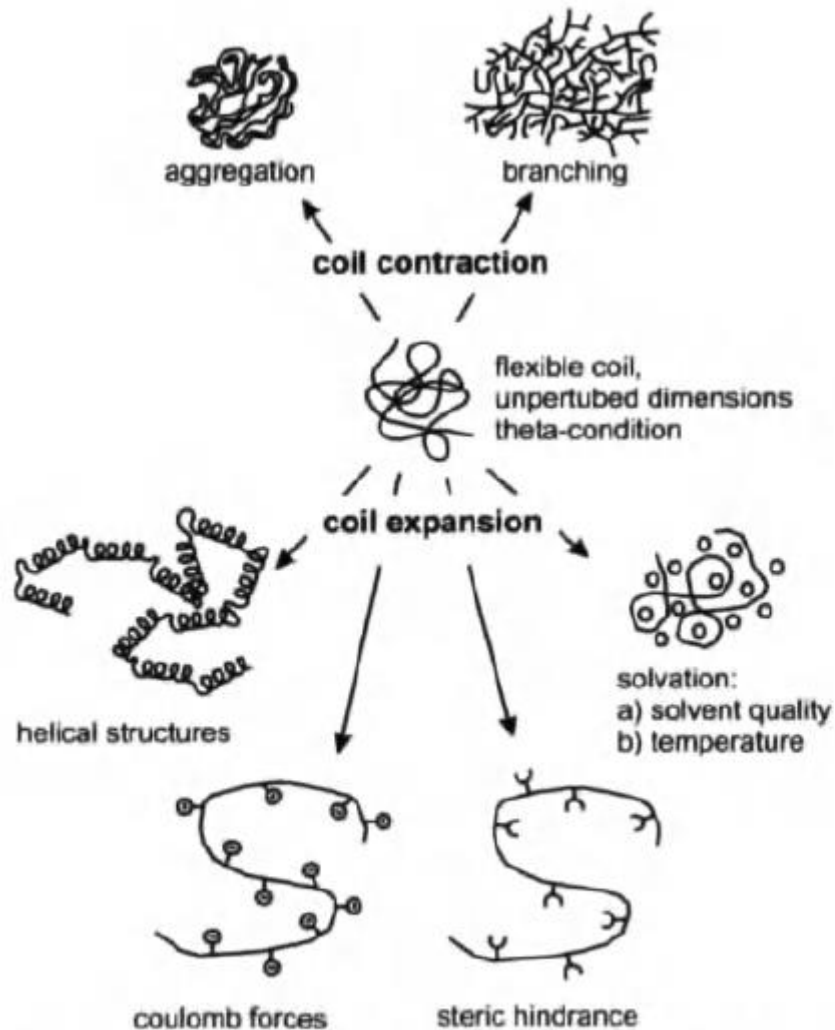


Fig. 6.13. Different solution structure causing an expansion or contraction of the polymer coil in solution compared to the linear, flexible coil in its unperturbed dimensions

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

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

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

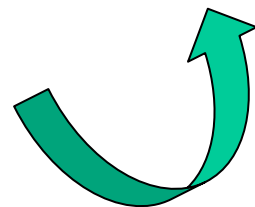
Al limite della diluzione: $\eta_{sp,i} = C_i [\eta]_i = C w_i [\eta]_i$
 C : concentrazione totale in polimero
 w_i : frazione in peso della specie i

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \sum_i w_i [\eta]_i$$

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

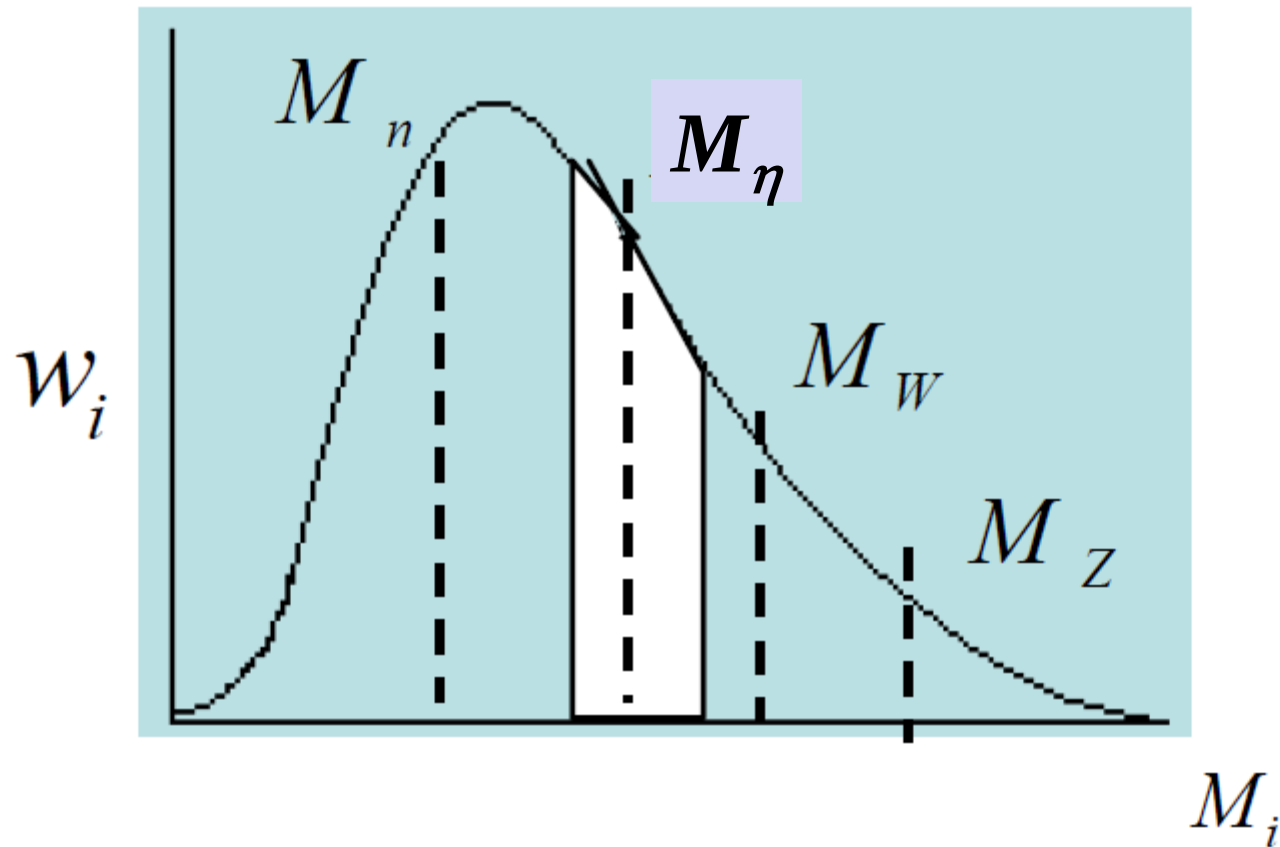
Il peso molecolare viscosimetrico è definito da:

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



Peso molecolare viscosimetrico è inferiore al peso molecolare medio ponderale

Funzione di distribuzione e pesi medi



VISCOSITA' DI POLIELETTROLITI

Modello di
Smidsrod and Haug (1971)

Parametri di rigidità (stiffness) di un biopolimero (polielettrolita) (Modello di Smidsrod and Haug, 1971)

Alginate of Different Molecular Weights (M_w)	
Sample No.	$M_w \times 10^{-5}$
1	27.0
2	16.5
3	15.5
4	9.7
5	6.5
6	4.7
7	2.95
8	2.48
9	1.44
10	1.12
11	0.15*

* Guluronic acid-rich fragment. The error in S is, as indicated, rather high because of the low intrinsic viscosities of this sample.

Parametri di rigidità (stiffness) di un polimero (polielettrolita) (Modello di Smidsrod and Haug, 1971)

$$[\eta] = f(M) \leftarrow$$

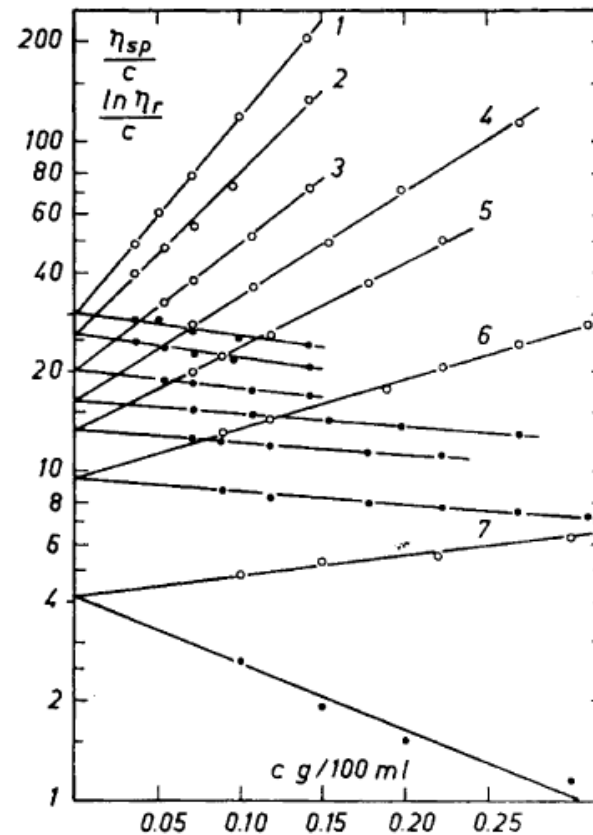


Fig. 3. Extrapolation to zero concentration of η_{sp}/c and $(\ln \eta_r)/c$ for 7 different alginate samples.

TABLE I
Dependence Upon Ionic Strength (I) of the Intrinsic Viscosity, $[\eta]$, of Alginates of
Different Molecular Weights (M_w)

Sample No.	$M_w \times 10^{-5}$	$[\eta]_{0.1}$
1	27.0	55
2	16.5	33
3	15.5	31
4	9.7	19.5
5	6.5	13.0
6	4.7	9.4
7	2.95	5.9
8	2.48	4.95
9	1.44	2.88
10	1.12	2.25
11	0.15*	0.30

* Guluronic acid-rich fragment. The error in S is, as indicated, rather high because of the low intrinsic viscosities of this sample.

STIFFNESS OF THE MOLECULAR CHAIN

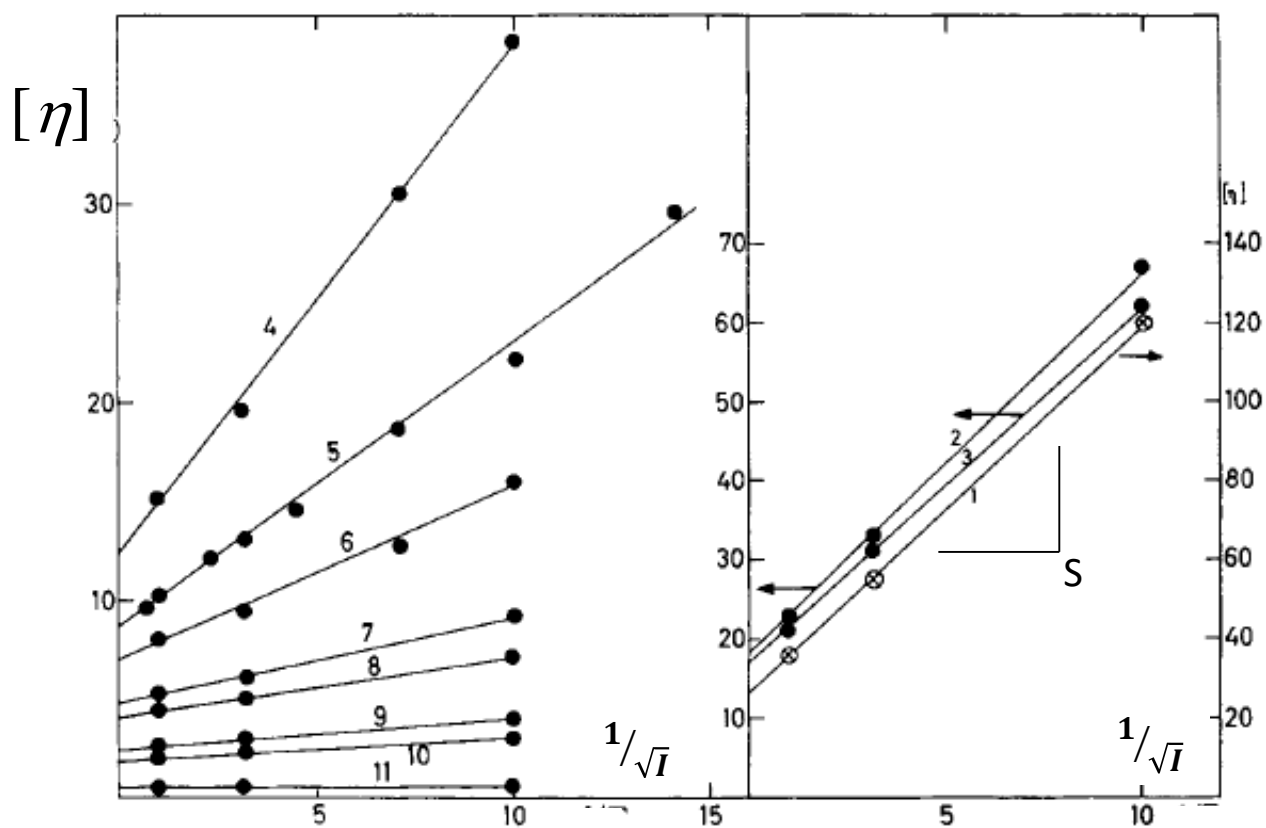
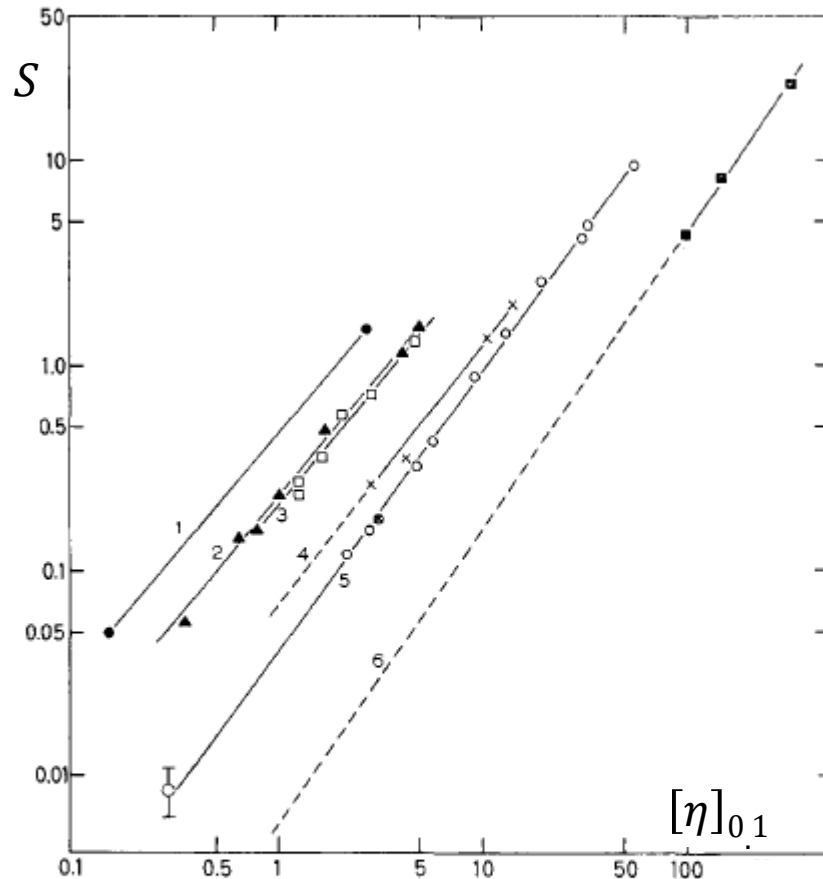


Fig. 1. The intrinsic viscosity of alginate, plotted against the reciprocal of the square root of the ionic strength. The numbers represent the samples given in Table I.

TABLE I
Dependence Upon Ionic Strength (I) of the Intrinsic Viscosity, $[\eta]$, of Alginates of
Different Molecular Weights (M_w)

Sample No.	$M_w \times 10^{-5}$	$[\eta]_{0.1}$	$S = \Delta[\eta] / \Delta\left(\frac{1}{\sqrt{I}}\right)$
1	27.0	55	9.3
2	16.5	33	4.8
3	15.5	31	4.18
4	9.7	19.5	2.56
5	6.5	13.0	1.44
6	4.7	9.4	0.88
7	2.95	5.9	0.42
8	2.48	4.95	0.32
9	1.44	2.88	0.165
10	1.12	2.25	0.120
11	0.15*	0.30	0.008 $\pm$ 0.0025

* Guluronic acid-rich fragment. The error in S is, as indicated, rather high because of the low intrinsic viscosities of this sample.



$$S = B([\eta]_{0.1})^\nu \quad [?]$$

$$\log S = \log B + \nu \log([\eta]_{0.1})$$

3. The ionic strength dependence of $[\eta]$ plotted against the intrinsic viscosity in 0.1 M sodium chloride solution.

- Curve 1. Polyphosphate.
- ▲ Curve 2. Polyacrylate.
- Curve 3. Carboxymethyl amylose, degree of substitution 0.8.
- × Curve 4. Carboxymethyl cellulose, degree of substitution 1.03.
- Curve 5. Alginate.
- Curve 6. Double-stranded DNA.

$$B = \frac{S}{([\eta]_{0.1})^\nu} \quad ; \quad \nu = 1.2 - 1.4$$

Polymer	B
Polyphosphate	0.44
Dextran sulphate	0.23
Hyaluronic acid , poliacrilato	0.065
Alginate (mannuronic rich)	0.040
<u>M1, M2</u>	0.036
Alginate (guluronic rich)	0.031
DNA	0.0055
Xanthan	0.0053

B
 0,20
 0.065

Carbossimetilamilosio
 Carbossimetilcellulosa

Table 4. Stiffness parameters (B) of different model polymers.

Table 1. Comparison of viscosity data for different dextran derivatives.

Substance	$[\eta]_{0.1}$	S	B
Dextran sulfate, DS= 1.6	1.27	0.30	0.23
Carboxymethyl dextran, DS= 1.0	0.22	0.039	0.23
QAE dextran, DS= 0.35	0.86	0.166	0.20

$$S = \frac{\Delta[\eta]}{\Delta(1/\sqrt{I})};$$

$$B = \frac{S}{([\eta]_{0.1})^\nu} \quad ; \quad \nu = 1.2 - 1.4$$

Quaternary aminoethyl (QAE)
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

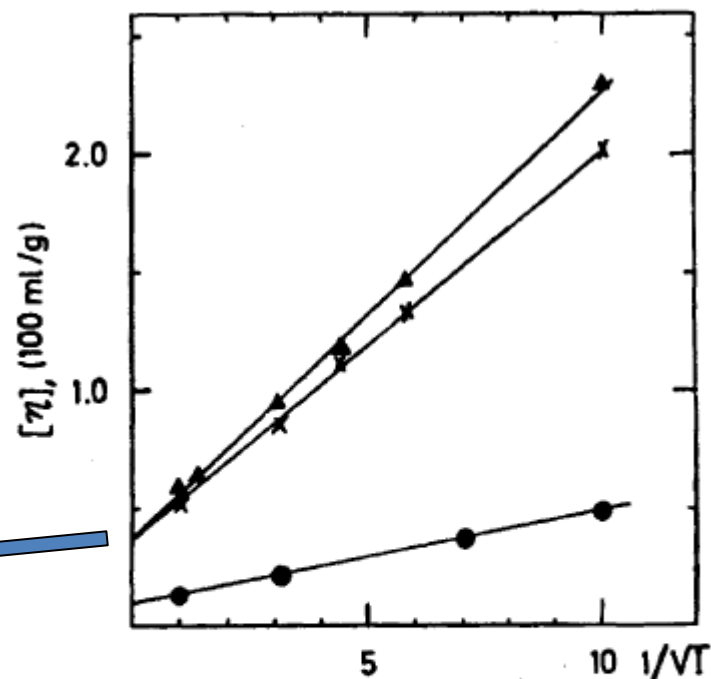


Fig. 1. Intrinsic viscosity as a function of the reciprocal square root of the ionic strength.

- ▲: DEAE-dextran, DS= 0.33, pH= 4.8
- ×: QAE-dextran, DS= 0.35, pH= 7.2
- : Carboxymethyl dextran, DS= 1.0, pH= 7.

	sostituzione	DS	Densità di carica	B
pectato	$\text{COO}^- \rightarrow \text{COOCH}_3$	0.0	1.60	0.044
		0.27	1.17	0.044
		0.58	0.67	0.052
		0.78	0.35	0.026
		0.89	0.18	0.0005
carbrossimetilcellulosa	$\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_2\text{COO}^-$	0.4	0.55	0.044
		0.56	0.78	0.045
		0.73	1.01	0.045
		1.0	1.39	0.065

Transizione c→h



Rigidità intrinseca della cellulosa



