

21_Polimeri_2



PESI MOLECOLARI

Pesi molecolari nei polimeri

M_w determina le proprietà meccaniche dei materiali (polimerici).

Definizione:

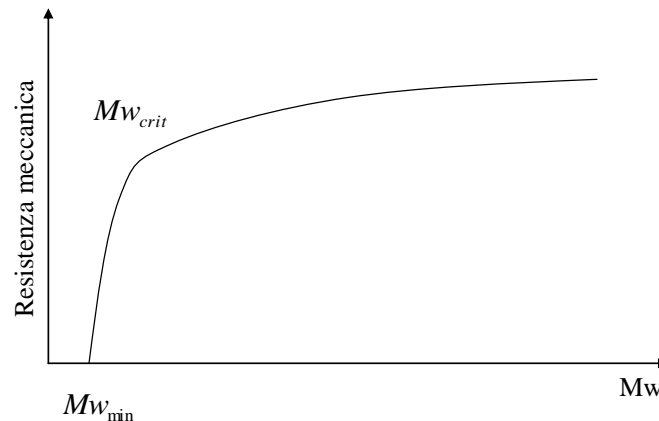
$M_w > M_{w_{\min}}$ ~ 1000 Da; le proprietà meccaniche sono significative

$M_w > M_{w_{\text{crit}}}$ $\sim 10^4$ Da; le proprietà meccaniche aumentano debolmente

$M_{w_{\text{crit}}}$ \uparrow se le forze intermolecolari \downarrow

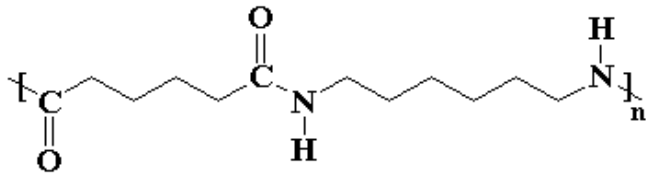
Ottimizzazione del MW:

compromesso tra resistenza meccanica e processabilità
(potrebbe essere impossibile a MW troppo elevati).



Peso molecolare critico

Es. nylon: le forze intermolecolari sono molto elevate (per la presenza di ossigeno e idrogeno lungo la catena), e quindi bastano poche unità strutturali per avere proprietà meccaniche adeguate (MW_{crit} ca. 5 kDa)



Es. polietilene: Il MW_{crit} è ca. 1000 kDa) poiché è altamente apolare e dunque le forze intercatena molto poco significative.




Polimeri:

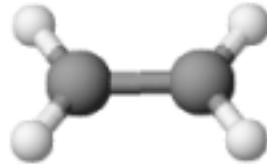
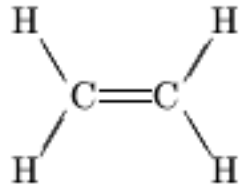
- Elevata combinazione di **forze intra- e intermolecolari**
- **Significative anche se sono deboli** (e.g. forze di Van der Waals).



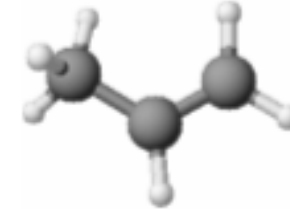
Pesi molecolari medi

- Polimeri: **complessa architettura**
 - Proprietà fisiche sono molto diverse rispetto alle molecole a basso peso molecolare.
 - Reazioni di polimerizzazione: **processi casuali**
 - Alla fine della reazione: distribuzione di lunghezze delle catene
 - **Pesi molecolari medi**
 - Definiamo **n = grado di polimerizzazione (medio)**
 - **Numero di unità ripetenti in una catena polimerica**
- 

Distribuzioni di pesi molecolari



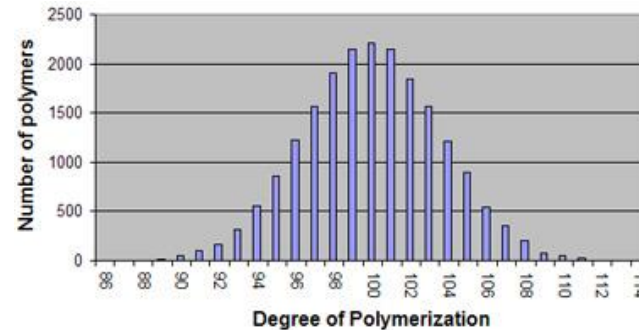
MW = 28;



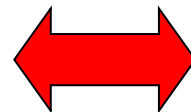
MW = 42.

PE, PP: **distribuzione** di pesi molecolari.

n = **Degree of Polymerization**
(MEDIO)



~~“Qual è il peso molecolare?”~~

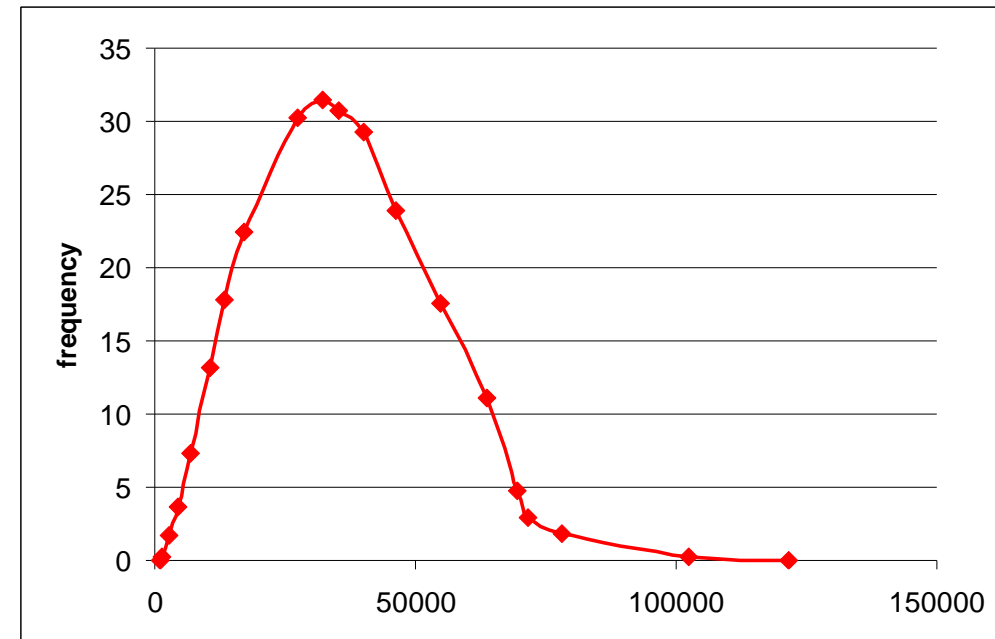


“Qual è il peso molecolare medio?”

Distribuzioni di pesi molecolari

- Idealmente dovrebbe essere $MW_{pol} = MW_{mon} \cdot n$
- Oltre al M_w medio, anche la **forma della distribuzione** influenza fortemente le proprietà di un polimero (miscibilità, proprietà meccaniche)

***Distribuzione a campana
(Non necessariamente gaussiana)***



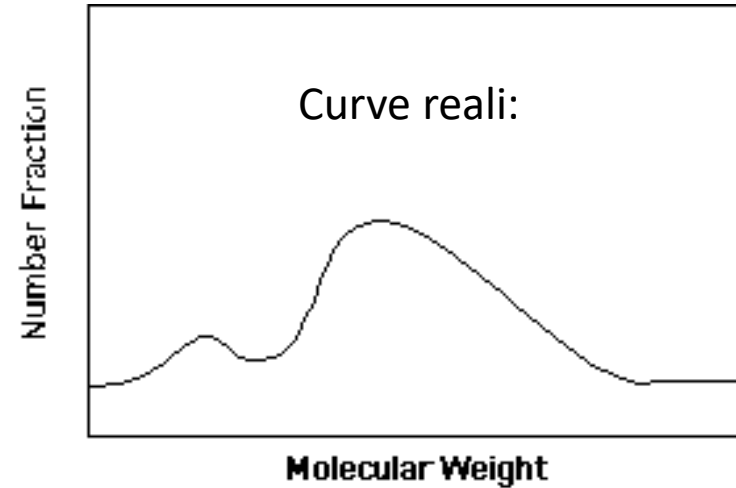
Distribuzione dei pesi molecolari

La distribuzione dei MW ha effetti su

- **Processabilità** (viscosità)
- **Proprietà**

Una curva reale è spesso

- Polimodale
- Asimmetrica



Tre tipi di peso molecolare:

- Peso molecolare medio **numerico**
- Peso molecolare medio **ponderale**
- Peso molecolare medio **viscosimetrico**

Peso molecolare medio **numerico**

- Esistono differenti definizioni di peso molecolare e differenti metodi per determinarli:
- **Peso molecolare medio numerico (M_n)**. È il **peso totale delle molecole** nel campione **diviso per il numero totale di molecole** nel campione:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Peso polimero}}{\text{Numero macromolecole}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

n_i = **numero** di macromolecole aventi $M_w = M_i$
 N_i = **frazione** di macromolecole aventi $M_w = M_i$

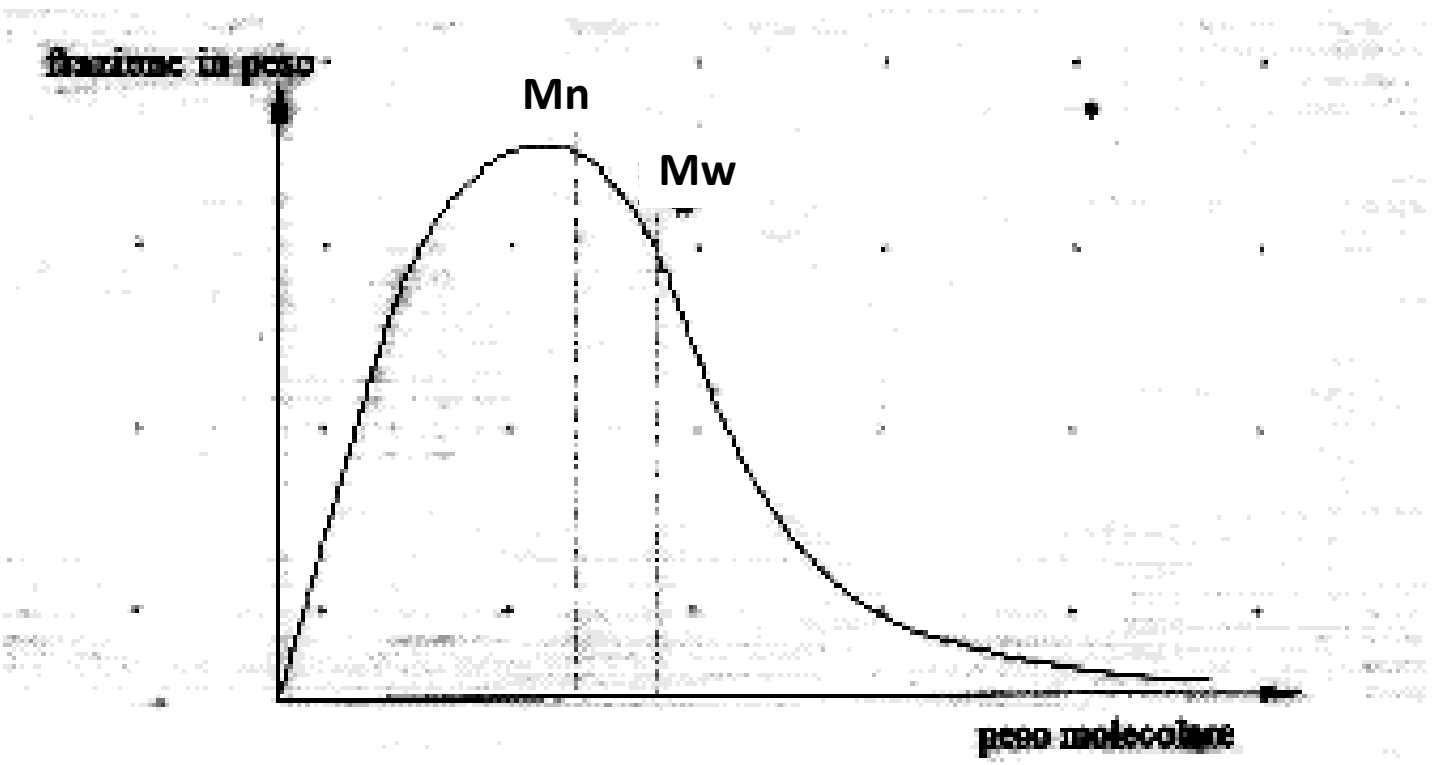
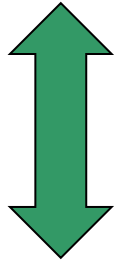
Peso molecolare medio **ponderale**

- Il **peso molecolare medio ponderale** (M_w) considera la frazione in peso delle di ogni frazione di molecole. È **dato dalla sommatoria dei prodotti delle frazioni ponderali per i rispettivi pesi molecolari**:
 - M_w è influenzato dalle catene ad alto peso molecolare.

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \begin{array}{l} w_i = \text{massa} \\ W_i = \text{frazione ponderale} \end{array}$$

- Il rapporto M_w/M_n è l'**indice di polidispersità (PI)** o ed esprime quanto ampia è la distribuzione dei pesi molecolari. Generalmente $1 < \mathbf{PI} < 3$.
 - Si determina con tecniche di **scattering luminoso** (fluttuazioni di intensità della radiazione diffusa passante attraverso una soluzione), che sono tanto maggiori quanto più elevato è il peso molecolare del campione.

$$\overline{M}_w > M_n$$



Grado di polimerizzazione, polidispersità

Grado di polimerizzazione medio numerico:

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

Grado di polimerizzazione medio ponderale:

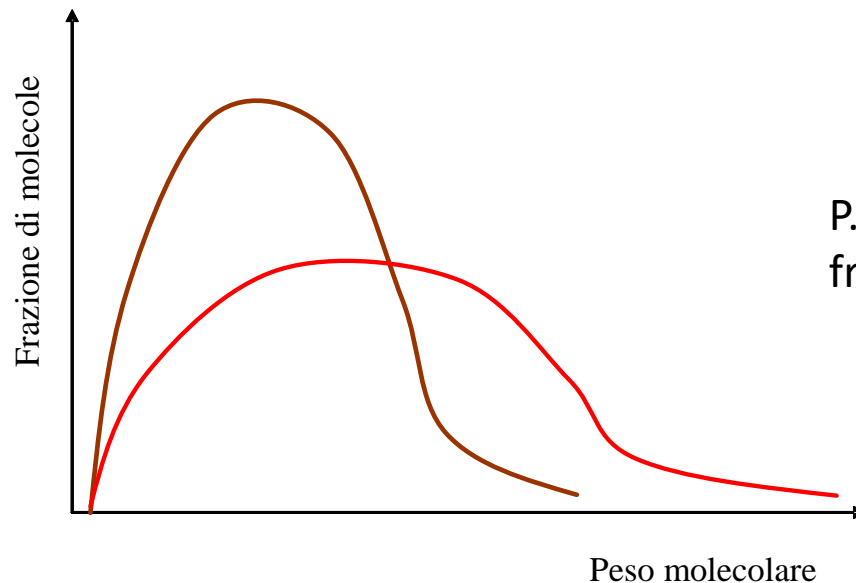
$$\bar{X}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}$$

$$\bar{X}_w > \bar{X}_n$$

Indice di polidispersità

$$P.I. = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 \div 3$$

Stesso peso molecolare medio \nrightarrow stesse proprietà.



P.I. \uparrow \Rightarrow
frazione di molecole con MW più probabile \downarrow

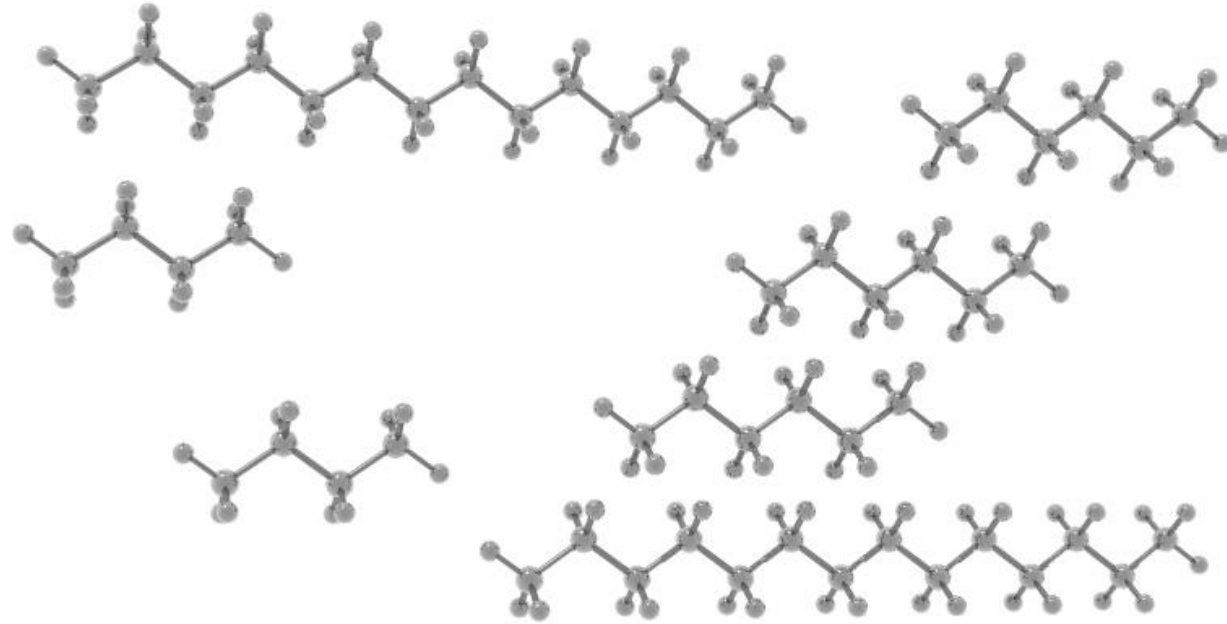
Calcolo dei pesi molecolari medi/grado di polimerizzazione

DP = Degree of Polymerization

4 molecole con DP = 2

3 molecole con DP = 3

2 molecole con DP = 7



$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = 3.444$$

= 3.444

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = 4.548$$

= 4.548

• $MW(\text{monomers}) = 100 \text{ Da} \rightarrow$

	X_n	n	MW	$\%$	$n \cdot MW$
1	2		200	10%	200
2	10		1000	20%	2000
4	40		4000	40%	16000
2	80		8000	20%	16000
1	100		10000	10%	10000
					<u>44200</u>

$$M_n = \sum N_i M_i = 0.1 \times 200 + 0.2 \times 1000 + 0.4 \times 4000 + 0.2 \times 8000 + 0.1 \times 10000 =$$

$$= 20 + 200 + 1600 + 1600 + 1000 = 4420 \text{ Da}$$

$$M_w = \sum W_i M_i =$$

N. mol.	i	$M_w(i)$	W_i
1	$X_n = 2$	400	0.009
2	10	2000	0.045
4	40	16000	0.360
2	80	16000	0.360
1	100	10000	0.225
			<u>44200</u>

$$M_w = 0.009 \times 200 + 0.045 \times 1000 + 0.360 \times 4000 +$$

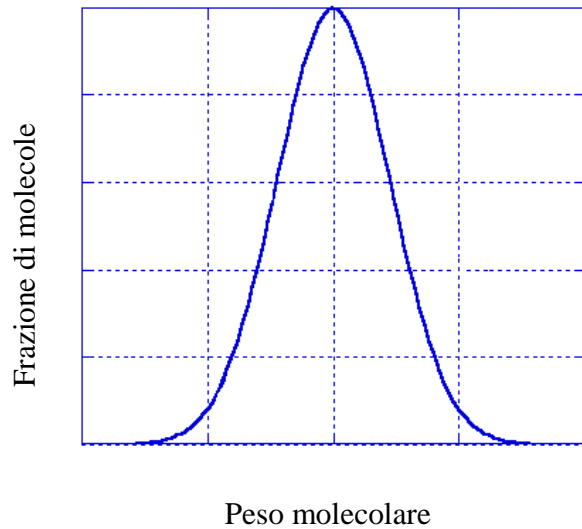
$$+ 0.360 \times 8000 + 0.225 \times 10000 =$$

$$= 1.8 + 45 + 1440 + 2880 + 2250 \approx 6617 \text{ Da}$$

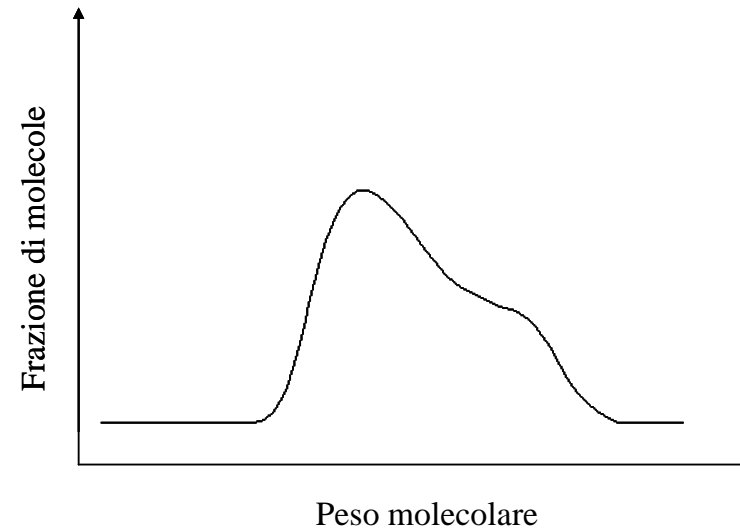
$$PI = \frac{6617}{4420} = 1.497$$

Distribuzioni dei pesi molecolari

- Distribuzione teorica

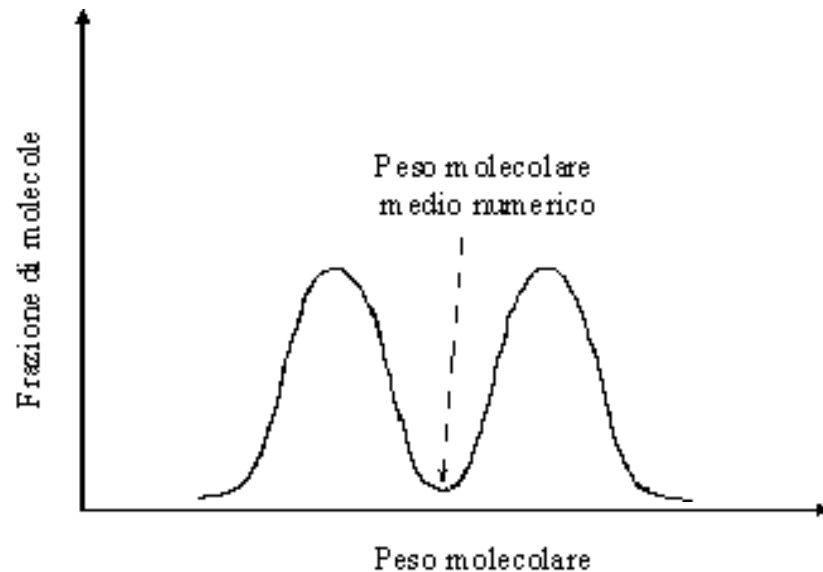


- Possibile distribuzione reale



Distribuzioni dei pesi molecolari

- **Distribuzione bimodale**



- In questo esempio il **peso molecolare medio numerico** (M_n) è relativo a una **popolazione nulla**.
- La conoscenza del solo M_n può essere fuorviante perché le proprietà dei polimeri dipendono più dalle molecole "grandi" che da quelle "piccole".
- È quindi necessario conoscere la distribuzione completa dei pesi molecolari. Quindi M_w fornisce indicazioni più attendibili sulle proprietà del campione.