
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOVANNI MORAGLIO

**Trattazione teorica del rigonfiamento di sistemi
macromolecolari reticolati a finito volume escluso**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 66 (1979), n.1, p. 33–39.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1979_8_66_1_33_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica macromolecolare e delle materie plastiche. — *Trattazione teorica del rigonfiamento di sistemi macromolecolari reticolati a finito volume escluso* (*). Nota di GIOVANNI MORAGLIO, presentata (**)
dal Corrisp. P. PINO.

SUMMARY. — A theory of swelling of macromolecular networks at least partially accounting for excluded volume of macromolecules is developed.

For tetrafunctional crosslinkages the following relationship results:

$$- [\ln (1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] = V_1 \frac{v}{V_0} \left(\frac{5}{3} v_2^{1/3} - \frac{7}{6} v_2 \right)$$

where χ_1 is the polymer-solvent interaction parameter, v_2 the equilibrium volume fraction of polymer in the gel, V_1 the molar volume of solvent and $\frac{v}{V_0}$ the number of moles of chains per volume unit.

INTRODUZIONE

Allorché un polimero reticolato viene posto a contatto con un diluente, vapore o liquido, forze di tipo osmotico causano la penetrazione del diluente nel polimero con conseguente rigonfiamento di quest'ultimo. Il rigonfiamento però suscita a sua volta una reazione elastica del polimero reticolato; e poichè le forze osmotiche diminuiscono con l'aumentare del rigonfiamento, mentre le forze elastiche aumentano con esso, si raggiunge, dopo tempi più o meno lunghi, una situazione di equilibrio.

La trattazione teorica dell'equilibrio di rigonfiamento comporta dunque l'impiego della teoria delle soluzioni in unione alla teoria della deformazione elastica di un polimero reticolato.

Dalla trattazione teorica relativa a punti di reticolazione tetrafunzionali è risultata l'espressione [1]:

$$(1) \quad - [\ln (1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] = V_1 \frac{v_e}{V_0} \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right)$$

in cui v_2 è la frazione in volume del polimero nel reticolo rigonfiato in condizioni di equilibrio; χ_1 è il parametro di interazione polimero-solvente; V_1 il volume molare del solvente e v_e le moli di catene efficaci contenute nel reticolo avente V_0 come volume allo stato non rigonfiato.

(*) Questo lavoro è stato eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 13 gennaio 1979.

Se si esamina la derivazione della (1) si nota però una disomogeneità nel modello molecolare impiegato per i calcoli: mentre infatti la teoria delle soluzioni è stata sviluppata con un modello a cella, che attribuisce quindi un ben definito valore al volume delle catene macromolecolari, la teoria dell'elasticità postula che il reticolo sia formato da catene gaussiane e quindi con volume proprio uguale a zero.

Noi ci proponiamo in questo lavoro di sviluppare una teoria del rigonfiamento che impieghi un modello avente un finito volume escluso per il calcolo del termine relativo alla reazione elastica del reticolo, con conseguente maggior congruenza quando questo viene messo in rapporto al termine che si ottiene dalla teoria delle soluzioni.

DEFORMAZIONE ELASTICA ISOTROPICA DI CATENE INDIPENDENTI

Funzioni di distribuzione della distanza fra i gruppi terminali delle catene polimeriche (distanza fondo-fondo), per catene aventi un finito volume escluso ed impiegate per i calcoli della risposta elastica di un reticolo sono state proposte da vari autori [2, 3, 4]. Tuttavia la formulazione di Wall e White (W e W), [5] anche se in linea di principio tiene conto solo parzialmente del volume escluso, ha sulle altre il vantaggio di essere definita da un unico parametro e di essere in grado di descrivere con altissima approssimazione i risultati della simulazione di un modello di catena reale ottenuti al calcolatore elettronico.

La funzione di W.W. è data dall'espressione:

$$(2) \quad P_0(x, y, z) dx dy dz = \frac{2 \gamma^5}{3 \pi^{3/2}} (x^2 + y^2 + z^2) e^{-\gamma^2(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz$$

avendo posto

$$(2') \quad \gamma^2 = \frac{5}{2 \bar{r}^2}$$

in cui x , y e z sono le componenti dell'elongazione fondo-fondo relative ai tre assi cartesiani di una catena che allo stato indeformato ha una distanza quadratica media fondo-fondo \bar{r}^2 .

Come noto, la (2) moltiplicata per N , numero di catene di uguale lunghezza appartenenti al sistema considerato, esprime il numero di catene v_i con componenti dell'elongazione comprese tra x_i e $x_i + dx$, y_i e $y_i + dy$, z_i e $z_i + dz$.

La distribuzione delle componenti dell'elongazione in catene deformate si può arguire su base intuitiva osservando che una catena che possieda in seguito a deformazione isotropica componenti x , y e z , doveva avere come componenti, prima della deformazione, $\frac{x}{\alpha}$, $\frac{y}{\alpha}$ e $\frac{z}{\alpha}$ in cui α è il rapporto tra le dimensioni lineari macroscopiche del reticolo rigonfiato, e quelle del reticolo originale (ipotesi della deformazione affine).

La funzione analoga alla (2) per una catena isotropicamente deformata risulta quindi essere:

$$(3) \quad P(x, y, z) dx dy dz = \frac{2 \gamma^5}{3 \pi^{3/2}} \frac{1}{\alpha^2} (x^2 + y^2 + z^2) e^{-\frac{5}{2} \frac{\gamma^2}{\alpha^2} (x^2 + y^2 + z^2)} \frac{dx dy dz}{\alpha^3}$$

L'ipotesi della deformazione affine è stata quindi da noi assunta come valida, anche se qualche autore l'ha messa in dubbio nel caso di catene non gaussiane [6].

La (3) analogamente alla (2), una volta moltiplicata per N , può servire a calcolare il numero di catene σ_i aventi determinate elongazioni lungo i tre assi cartesiani per un sistema sottoposto a deformazione isotropica per un rapporto di deformazione α .

Con i metodi della termodinamica statistica si può calcolare ora il rapporto delle probabilità tra lo stato deformato e quello indeformato di N catene:

$$(4) \quad \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = \sum_i \sigma_i \ln \frac{v_i}{\sigma_i}$$

in cui, per quanto sopra detto:

$$(5) \quad v_i = N P_0(x, y, z) dx dy dz$$

$$(5') \quad \sigma_i = N P(x, y, z) dx dy dz$$

e la sommatoria si estende a tutti gli elementi dello spazio accessibili.

Sostituendo la sommatoria in (4) con un integrale, si ottiene l'espressione

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = N \frac{2}{3} \frac{\gamma^5}{\alpha^5 \pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (x^2 + y^2 + z^2) e^{-\frac{\gamma^2}{\alpha^2} (x^2 + y^2 + z^2)} \times \\ \times \left[\ln \alpha^5 - \gamma^2 \left(1 - \frac{1}{\alpha^2} \right) (x^2 + y^2 + z^2) \right] dx dy dz \end{aligned}$$

da cui

$$(6) \quad \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = N \frac{5}{2} [\ln \alpha^2 - (\alpha^2 - 1)].$$

La variazione di entropia relativa ad un sistema di N catene uguali e indipendenti che si deformano di un fattore α è quindi:

$$(7) \quad \Delta S_d = k N \frac{5}{2} [\ln \alpha^2 - (\alpha^2 - 1)].$$

Supposto quindi puramente entropico il processo di deformazione, l'energia libera sarà data dall'espressione:

$$(8) \quad \Delta G_d = -k T N \frac{5}{2} [\ln \alpha^2 - (\alpha^2 - 1)].$$

RIGONFIAMENTO ISOTROPICO DI UN POLIMERO

Le catene macromolecolari di un sistema reticolato non possono essere considerate indipendenti, come supposto nel precedente paragrafo: esse sono infatti collegate agli estremi in gruppi (punti di reticolazione) caratterizzati da una ben definita funzionalità. Le (7) e (8), valide per catene indipendenti non possono essere assunte valide per descrivere la deformazione elastica di un sistema reticolato in un solvente.

La situazione può essere più facilmente compresa considerando il ciclo schematizzato in fig. 1 in cui il ramo (A) rappresenta il processo di rigonfiamento oggetto di studio in questa sede: il calcolo delle funzioni termodinamiche di (A) può essere effettuato considerando la somma algebrica delle corrispondenti funzioni relative ai processi (B) (C) e (D).

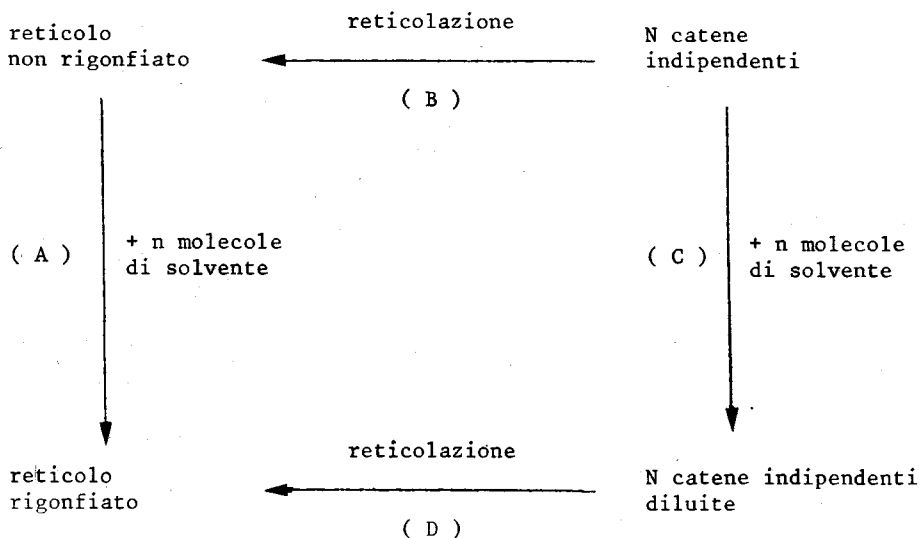


Fig. 1. - Ciclo termodinamico per il calcolo di ΔG_A di rigonfiamento.

Considerando in particolare l'energia libera di Gibbs risulta evidente come il processo (C) comprenda sia il ΔG_m di miscela polimero-solvente, sia il ΔG_d relativo alla deformazione elastica delle catene libere come espresso dalla (8).

Quanto ai processi di reticolazione si suppone che l'unione degli estremi delle catene sia in presenza che in assenza di solvente, non alteri la distribuzione complessiva delle distanze fondo-fondo delle catene del sistema, e che in $\Delta G_{(D)} - \Delta G_{(B)}$ le entalpie si compensino in modo che:

$$\Delta G_{(D)} - \Delta G_{(B)} = -T(\Delta S_D - \Delta S_B).$$

Con ragionamenti statistici si può infine calcolare che [7]:

$$(9) \quad \Delta S_{(D)} - \Delta S_{(B)} = 2 k N \frac{f-1}{f} \ln \frac{V_0}{V}$$

in cui f è la funzionalità dei punti di reticolazione e V_0 e V sono rispettivamente i volumi del sistema reticolato prima e dopo il contatto col solvente.

Se con n indichiamo le molecole di solvente:

$$(10) \quad \Delta G_{(A)} = kT [n \ln (1 - v_2) + N \ln v_2 + \chi_1 n v_2] - \\ - 2 kTN \frac{f-1}{f} \ln v_2 - kTN \frac{5}{2} [\ln \alpha^2 - (\alpha^2 - 1)]$$

in cui v_2 e χ_1 hanno il significato più sopra specificato. Tenendo presente che $v_2 = \alpha^{-3}$, e derivando la (10) rispetto ad n , si calcola il potenziale chimico del solvente nel reticolo rigonfiato rispetto a quello del solvente puro:

$$(11) \quad \mu_1 - \mu_1^0 = RT \left\{ \ln (1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{x} \left[\left(\frac{8}{3} - 2 \frac{f-1}{f} \right) v_2 - \frac{5}{3} v_2^{1/3} \right] \right\}$$

in cui x è il rapporto tra il volume molecolare del polimero e quello del diluente.

Imponendo alla (11) la condizione di equilibrio termodinamico, ricordando che il volume molecolare del polimero è $\frac{V_0}{N}$, ed esprimendo il numero di catene di polimero in moli ν invece che in molecole N , si ha:

$$(12) \quad - [\ln (1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] = V_1 \frac{\nu}{V_0} \left[\frac{5}{3} v_2^{1/3} - \left(\frac{8}{3} - 2 \frac{f-1}{f} \right) v_2 \right]$$

che esprime appunto la frazione in volume di polimero in un gelo data la densità di reticolazione espressa come $\frac{\nu}{V_0}$, tenuto conto dell'interazione termodinamica polimero-solvente e della funzionalità dei punti di reticolazione.

Per $f = 4$ la (12) diventa:

$$(13) \quad - [\ln (1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] = V_1 \frac{\nu}{V_0} \left(\frac{5}{3} v_2^{1/3} - \frac{7}{6} v_2 \right)$$

che sostituisce la (1).

Si può notare che la (13) derivata tenendo conto, almeno in parte, del volume escluso si differenzia dalla (1) per il termine tra parentesi del secondo membro, mentre il primo membro che deriva dalla teoria delle miscele polimero-solvente è comune alle due equazioni.

In fig. 2 sono riportati per confronto il termine $\left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2}\right)$ che compare in (1), e $\left(\frac{5}{3}v_2^{1/3} - \frac{7}{6}v_2\right)$ relativo alla (13) in funzione di v_2 .

Si può notare che l'impiego della (13) piuttosto che della (1) nella valutazione di v/V_0 e quindi del numero di punti di reticolazione deve comportare delle notevoli differenze nei risultati: in particolare la (1) comporta rispetto alla (13) una sopravvalutazione di v/V_0 dell'ordine del 20 e del 30% per valori di v_2 di 0,7 e 0,3 rispettivamente.

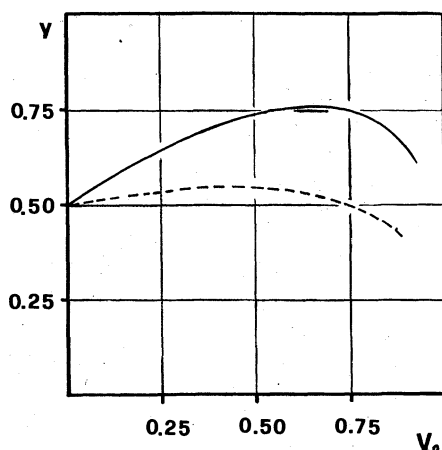


Fig. 2. - $\left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2}\right)$ in funzione di v_2 (v. eq. [1]);

———— $\left(\frac{5}{3}v_2^{1/3} - \frac{7}{6}v_2\right)$ in funzione di v_2 (v. eq. [13]);

$$Y = \frac{-[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2] V_0}{vV_1}$$

Tuttavia la sostituzione della (13) alla (1) per il calcolo di v/V_0 sarà giustificabile solo se le esperienze potranno confermare la sua maggior aderenza alla realtà.

Per questo si renderebbero necessarie misure di equilibrio di rigonfiamento su campioni di reticoli modello, cioè non contenenti terminali liberi di catena e aventi catene tra punto e punto di reticolazione di peso molecolare definito ed omogeneo, quali gli ultimi sviluppi delle sintesi anioniche hanno permesso di preparare [8].

CONCLUSIONE

Viene sviluppata una trattazione teorica del rigonfiamento di sistemi macromolecolari reticolati in solventi con un modello che tiene conto almeno parzialmente del volume proprio delle macromolecole sia per la parte che si

riferisce alla teoria delle soluzioni concentrate sia per quanto riguarda il contributo dell'energia elastica.

Tra la frazione in volume del polimero v_2 e il numero di catene tra punto e punto di reticolazione tetrafunzionale per unità di volume ν/V_0 risulta la relazione:

$$-\left[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2\right] = V_1 \frac{\nu}{V_0} \left(\frac{5}{3} v_2^{1/3} - \frac{7}{6} v_2\right)$$

in cui χ_1 è il parametro di interazione polimero-solvente e V_1 volume molare del solvente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. J. FLORY (1953) - « Principles of Polymer Chemistry », Cornell University Press, N.Y.
- [2] B. MUKHERJI e W. PRINS (1964) - « J. Polymer Sci. », *A2*, 4367.
- [3] S. F. EDWARDS (1965) - « Proc. Phys. Soc. (London) », *85*, 613.
- [4] D. A. MCQUARRIE, M. SHEN (1965) - « First Western Regional Meeting dell'A.C.S. », Los Angeles.
- [5] F. T. WALL e R. A. WHITE (1974) - « Macromolecules », *7*, 849.
- [6] G. GEE (1966) - « Polymer », *7*, 373.
- [7] P. J. FLORY (1950) - « J. Chem. Phys. », *18*, 108.
- [8] Vedi ad esempio J. H. HERZ, P. REMPP e W. BORCHARD (1978) - « Advances in Polymer Sci. », *26*, 105, paragrafi 21, 22, 23.