

Reologia di sistemi polimero-solvente



Romano Lapasin
DICAMP - Università di Trieste



Variabili che influenzano la reologia dei polimeri in una fase solvente

Variabili reologiche:

- deformazione
- velocità di deformazione

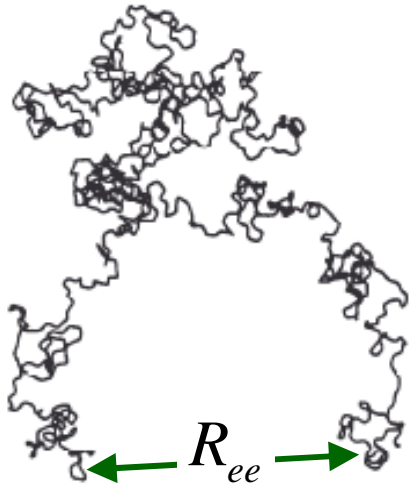
Variabili termodinamiche:

- pressione
- temperatura

Variabili strutturali-compositive:

- lunghezza di catena (peso molecolare medio, polidispersità)
- architettura molecolare (es: presenza di ramificazioni, legami in catena, flessibilità/rigidità intrinseca)
- conformazione nella fase solvente
- interazioni inter- e/o intramolecolari
- distribuzione spaziale
- concentrazione

Flessibilità e conformazione della catena



random walk

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = Nb^2$$

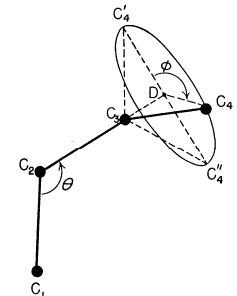


catena libera
(freely jointed chain)

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = N\ell^2$$

catena reale
con vincoli alla rotazione

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = CN\ell^2$$



$$C = \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{N\ell^2} \Rightarrow C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{N\ell^2}$$

characteristic ratio

p. sintetici $C_\infty = 5 - 10$

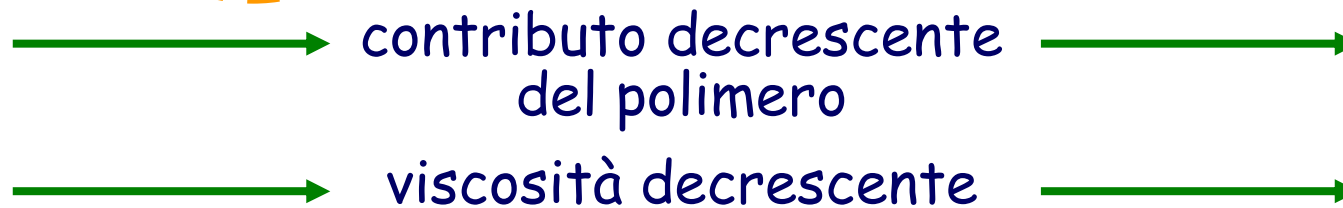
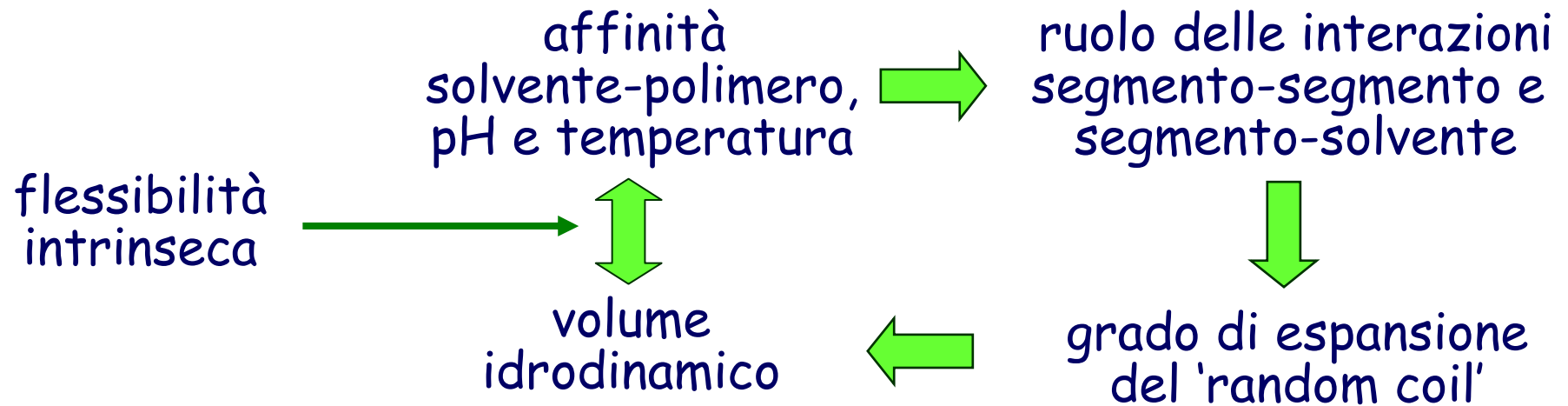
PE	PS	PDMS	PIB	PMMA
7.3	9.6	6.3	6.8	9.1

polisaccaridi $C_\infty = 4.3$
pullulano

$C_\infty = 40 - 96$
polimannuronato

.....

conformazione della catena: effetti dell'ambiente solvente ed effetti sulla reologia

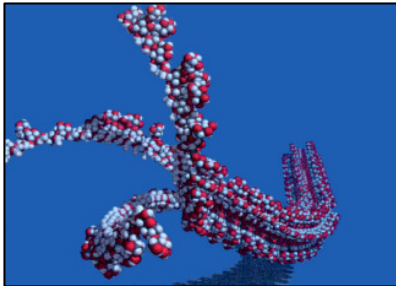


Classi di sistemi polimeri/solvente

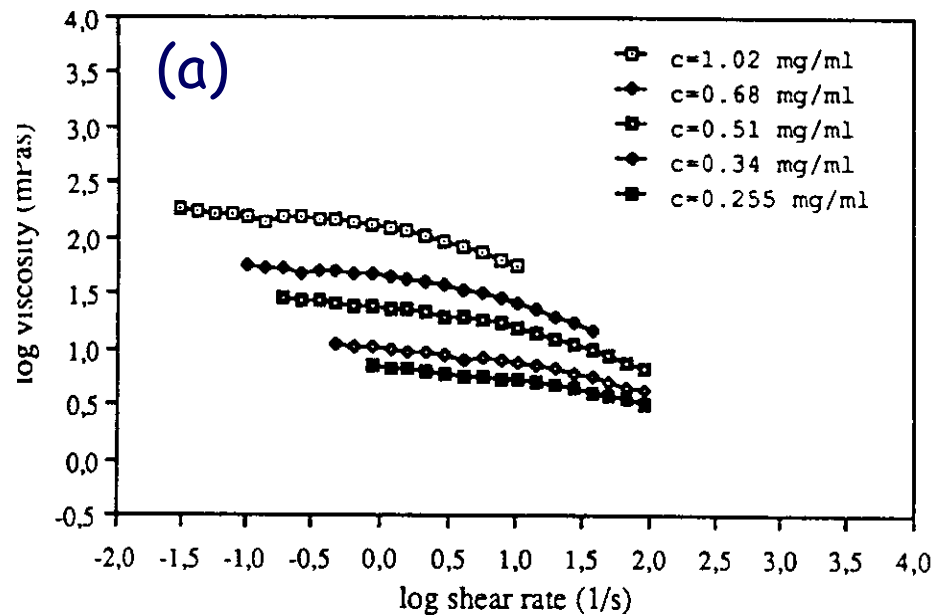


Soluzioni diluite

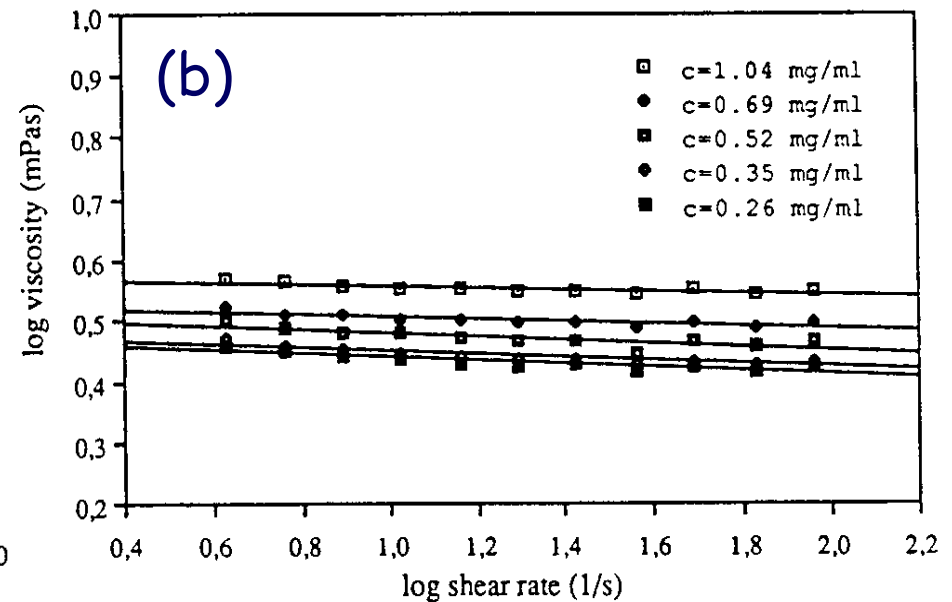
effetti della flessibilità/rigidità della catena



soluzioni diluite di schizofillano
in acqua (a) e in DMSO (b)
a 20°C



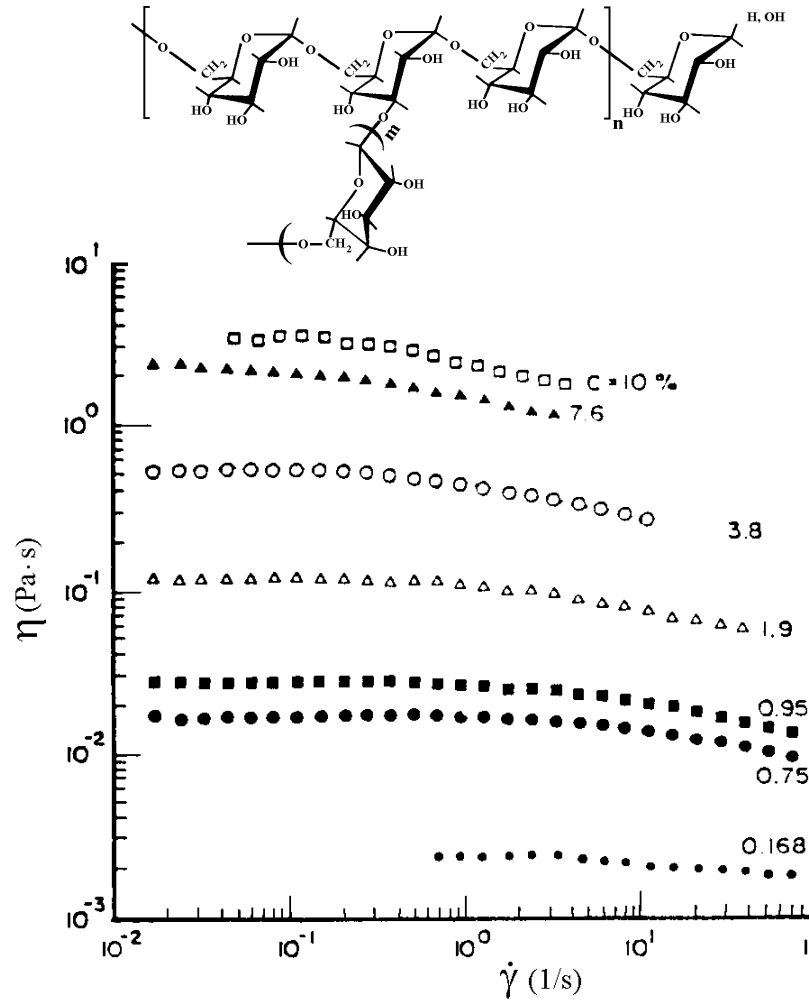
triplex
rigide



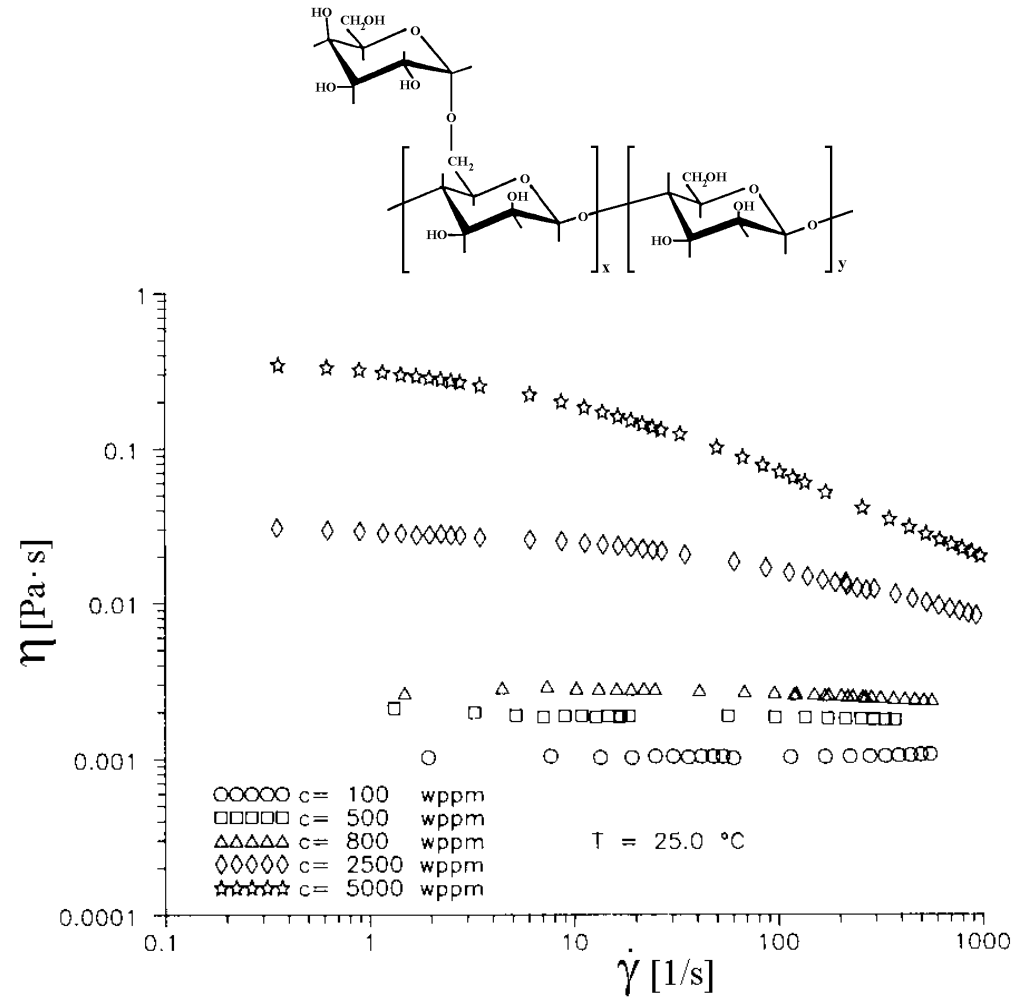
catene singole
flessibili

Soluzioni concentrate effetti della flessibilità/rigidità della catena

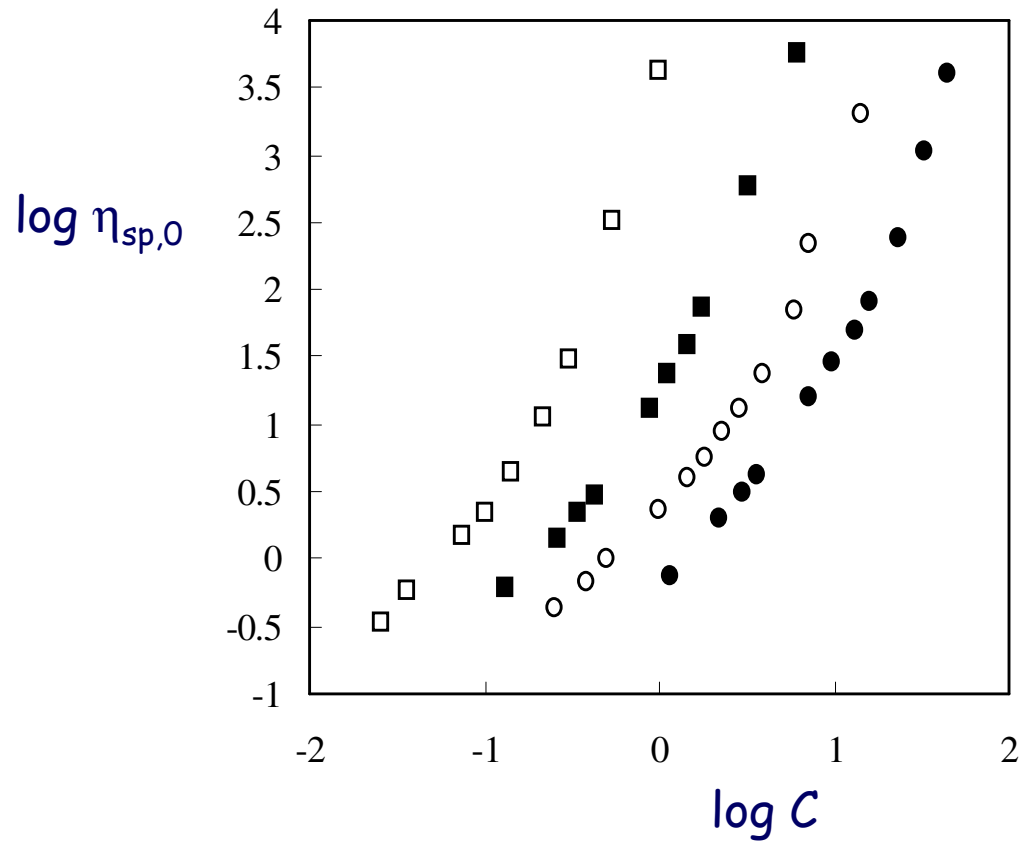
soluzioni acquose di destrano



soluzioni acquose di HPG



dipendenza della viscosità η_0 dalla concentrazione



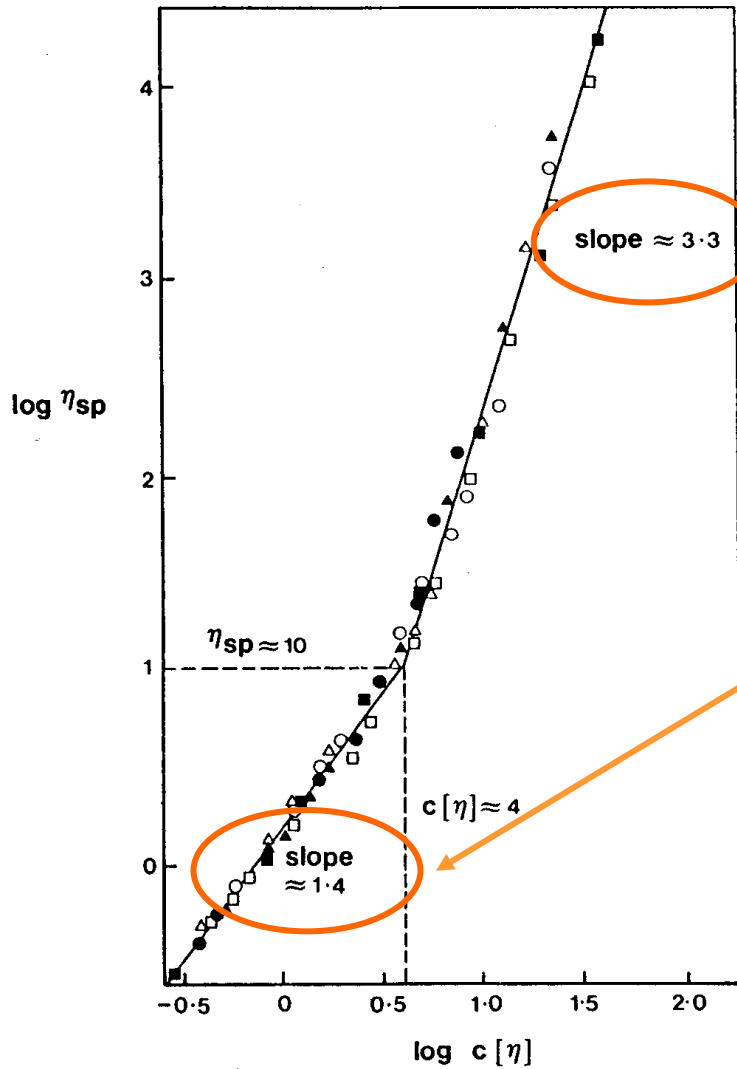
$$\eta_{sp,0} = \eta_{r,0} - 1 = \frac{\eta_0}{\eta_s} - 1$$

guaro (\square), alginato (HG) in 0.2 M NaCl (\blacksquare),
polistirene in toluene (\circ), destrano (\bullet)

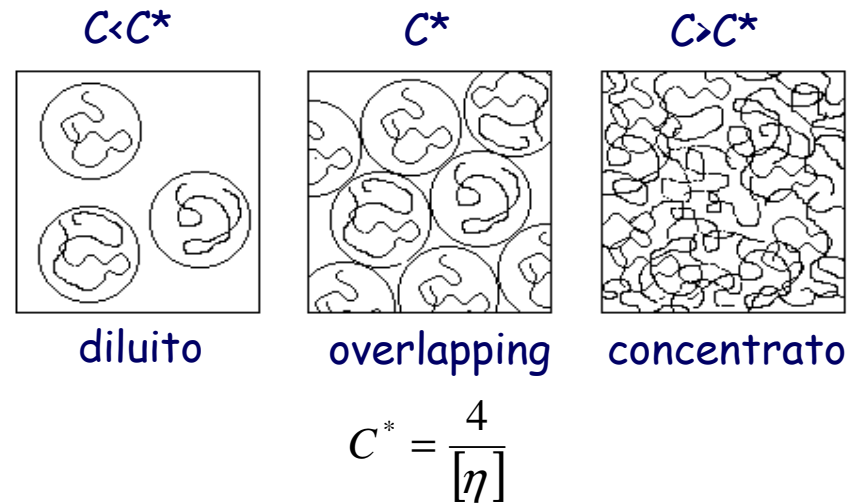
dipendenza della viscosità η_0 dalla concentrazione rappresentazione in forma normalizzata

$$\eta_{sp,0} \text{ vs } [\eta]C$$

$[\eta] = KM^a$



differenti leggi di scala
in campo concentrato e
in campo diluito



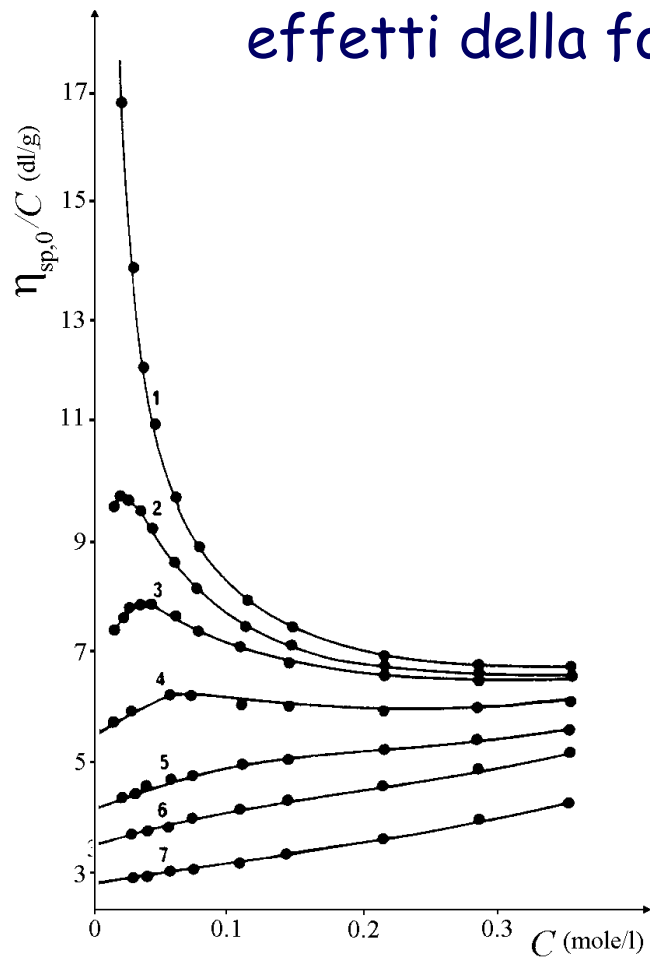
Parametri dell'equazione di Mark-Houwink-Sakurada

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

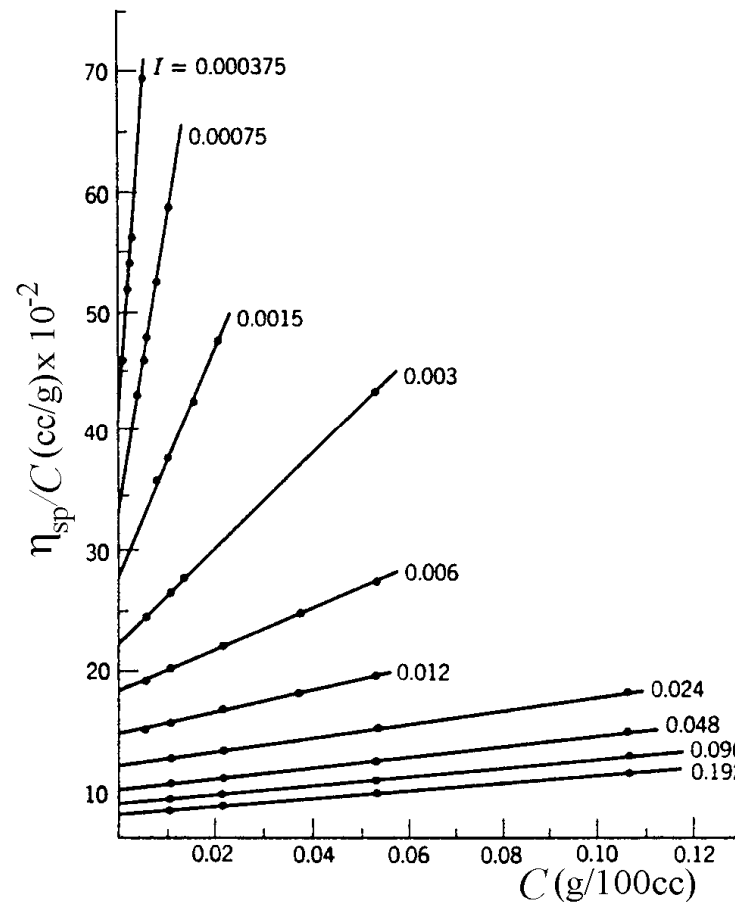
	$K \times 10^6$	a
Destrano	0.87	0.50
Amilosio	132	0.68
Carbossimetilamilosio	252	0.64
Locust bean gum	80.2	0.79
Pectina	216	0.79
Xantano (0.5% NaCl)	63	0.93
(0.1 M NaCl, $M_w = 0.3 - 7 \times 10^6$)	170	1.14
Schizofillano ($M_w < 5 \times 10^5$)	0.0013	1.7
($M_w > 5 \times 10^5$)	0.92	1.2
(DMSO)	2230	0.69

dipendenza della viscosità η_0 dalla concentrazione in soluzioni di polielettroliti

effetti della forza ionica in campo diluito



Soluzioni di pectato di sodio
(differenti concentrazioni di NaCl (10^{-2} M))
da 1 a 7: 0, 0.02, 0.04, 0.1, 0.25, 0.5, 5



soluzioni di CMC
(valori costanti di forza ionica)

dipendenza della viscosità dalla forza ionica in soluzioni diluite di polielettroliti

$$[\eta]_0 = f(I)$$

dipendenza della viscosità intrinseca da I
dovuta alla differente conformazione della catena
(differente volume idrodinamico molecolare)



schermatura delle cariche in catena (screening effects)
da parte dei controioni e riduzione delle interazioni repulsive

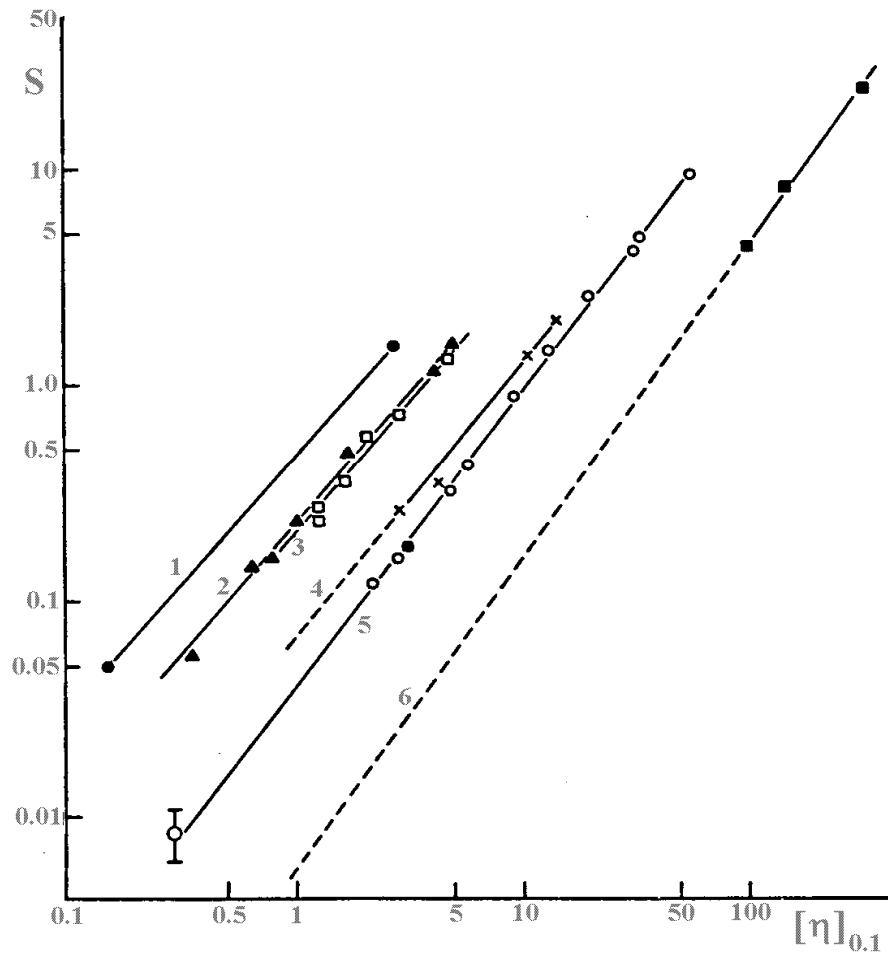
$$[\eta]_0 = [\eta]_0^\infty + S I^{-1/2}$$

S parametro legato alla rigidità della catena
(dipendente dal peso molecolare e dalla natura dei controioni)

$$S = B \left([\eta]_0^{0.1} \right)^{1.2-1.4}$$

Smisrød-Haug

B parametro di rigidità



Ionic strength dependence of $[\eta]_0$
 vs intrinsic viscosity in 0.1 M NaCl solution
 (1) polyphosphate
 (2) polyacrylate
 (3) carboxymethylamylose
 (4) carboxymethylcellulose
 (5) alginate
 (6) double-stranded DNA

B
 parametro di rigidità

Alginato

B

0.031	HG
0.040	HM
0.065	H poly MG
0.044	DS=0.4
0.065	DS=1.0
0.20	DS=0.8
0.23	

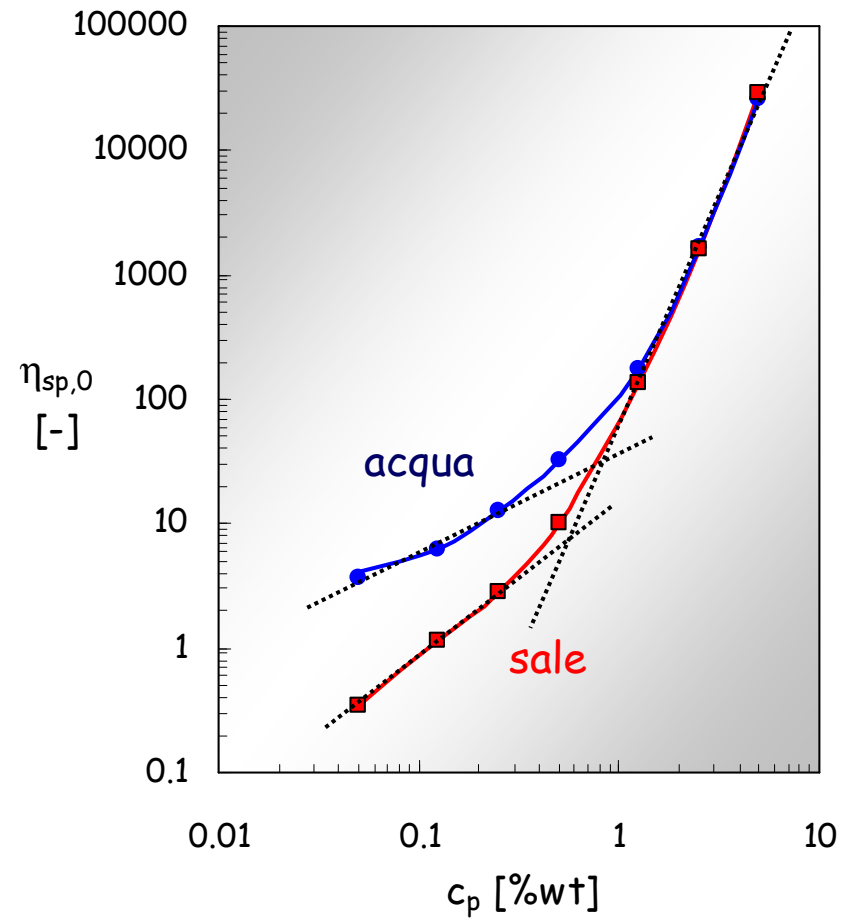
Carbossimetilcellulosa

Carbossimetilamilosio

Destrano solfato

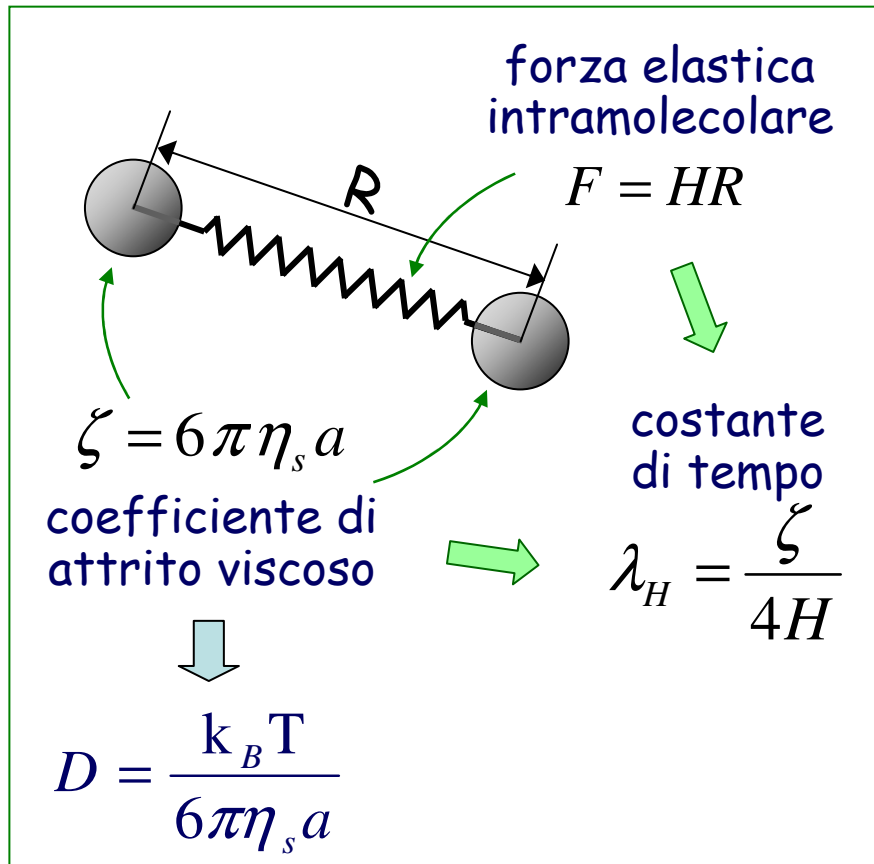
dipendenza della viscosità η_0 dalla concentrazione in soluzioni di polielettroliti

confronto tra soluzioni di acido ialuronico
acqua deionizzata vs soluzione salina fisiologica (0.9% NaCl)



Campo diluito - Modelli reologici dumbbell models

elastic dumbbell



catena infinitamente estensibile

viscosità Newtoniana

$$\eta = \eta_s + nkT \lambda_H = \eta_0$$

solvente

polimero

$$\Psi_1 \neq 0 \quad \Psi_2 = 0$$

solvente polimero

$$G'' = \eta_s \omega + nkT \frac{\lambda_H \omega}{1 + (\lambda_H \omega)^2}$$

$$G' = nkT \frac{(\lambda_H \omega)^2}{1 + (\lambda_H \omega)^2}$$

viscoelasticità conforme al modello di Maxwell

elastic dumbbell

avviamento $\eta^+ = \eta_s + (\eta_0 - \eta_s)(1 - \exp(-t / \lambda_H))$

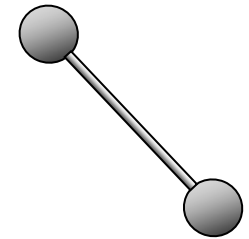
rilassamento $\eta^- = (\eta_0 - \eta_s) \exp(-t / \lambda_H)$

viscosità
elongazionale $\eta_E = 3\eta_s + \frac{3(\eta_0 - \eta_s)}{(1 + \lambda_H \dot{\epsilon})(1 - 2\lambda_H \dot{\epsilon})}$

viscosità divergente per $\dot{\epsilon} \rightarrow 1/2\lambda_H$

rigid dumbbell

competizione tra azione di forze viscose e browniane
(ordine-disordine)



viscosità e coefficiente degli sforzi normali decrescenti con $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$)

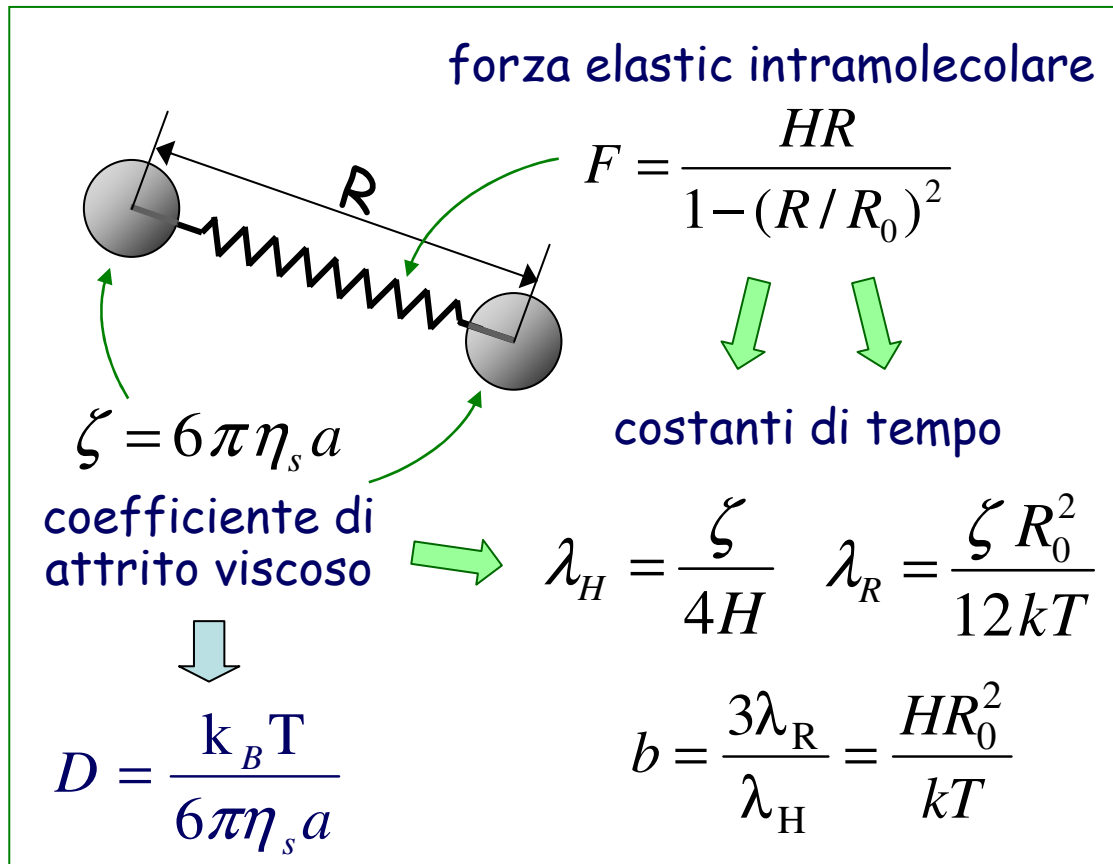
rilassamento simile a quello previsto da Jeffreys corotazionale

transitorio d'avviamento monotono \rightarrow non monotono per $\dot{\gamma}$ crescenti

viscosità elongazionale decrescente

Campo diluito - Modelli reologici dumbbell models

Finitely Extendable Nonlinear Elastic (FENE) dumbbell



valori di viscosità e
profilo shear-thinning
dipendenti da b

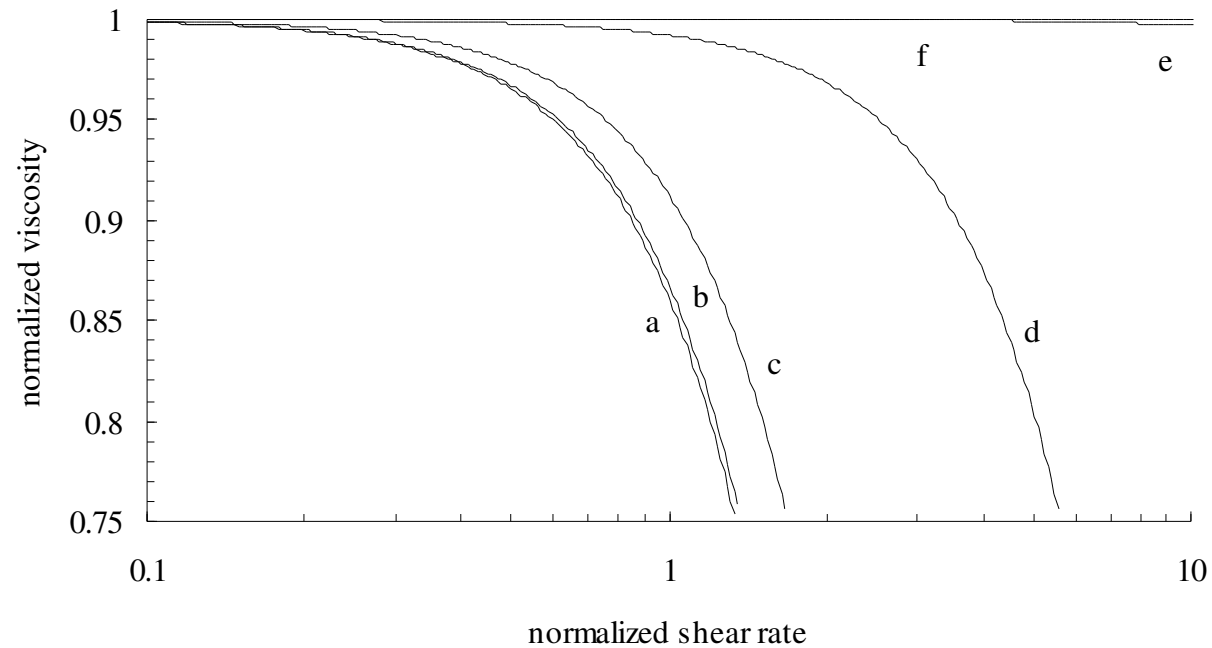
$$\eta = \eta_0(b)_H [1 - K(b)(\lambda_H \dot{\gamma})^2 + \dots]$$

b : parametro di
estensibilità

Hookean dumbbell: $b \rightarrow \infty$

Campo diluito - Modelli reologici dumbbell models

Finitely Extendable Nonlinear Elastic
(FENE) dumbbell

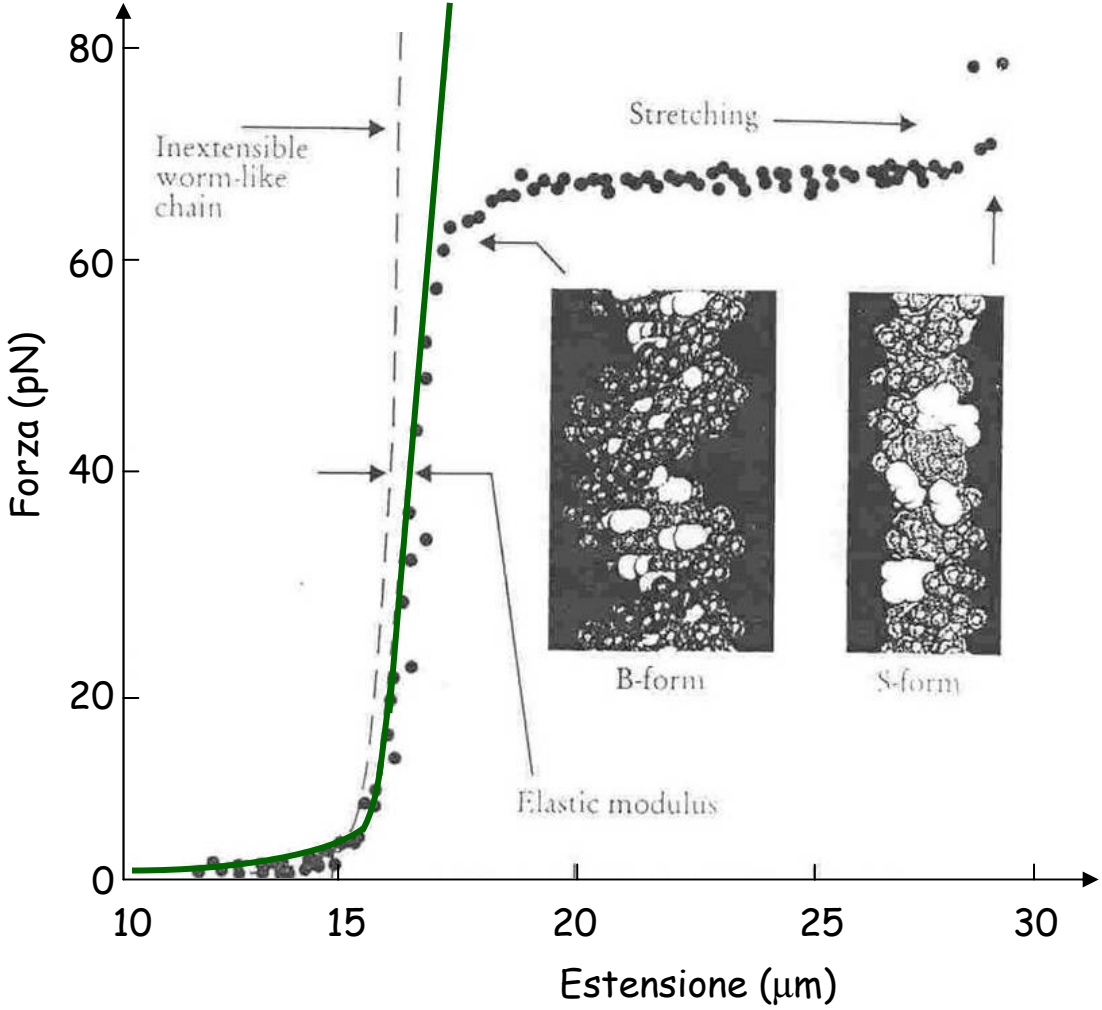
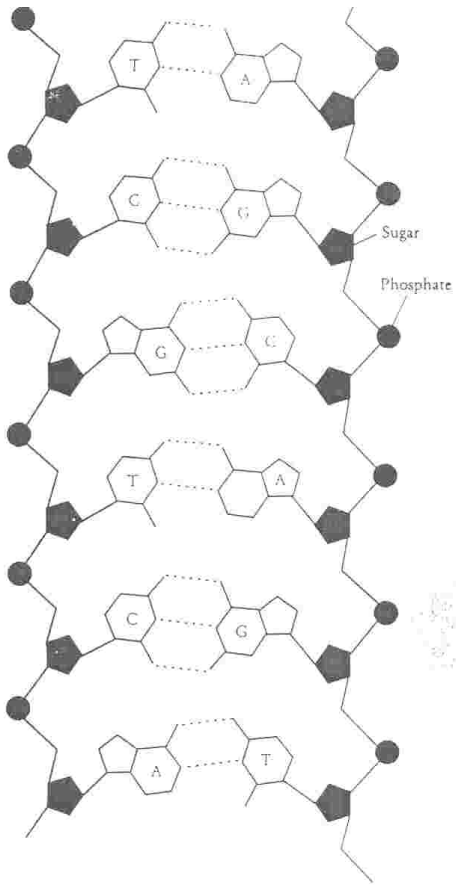


a: $b = 0$; b: $b = 0.1$; c: $b = 1$; d: $b = 10$; e: $b = 100$;
f: Hookean dumbbell.

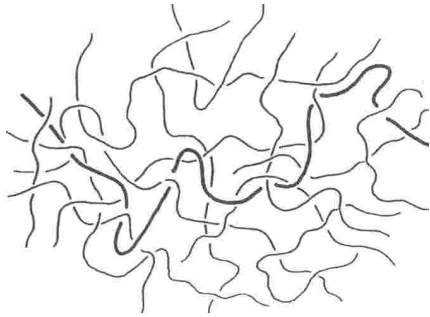
Validità del FENE dumbbell



DNA



Modelli reologici per soluzioni concentrate

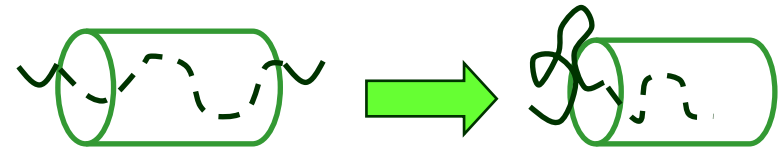


entanglements model (Graessley)

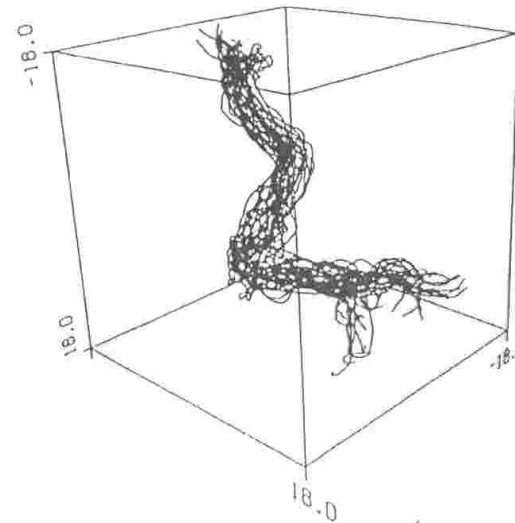
i vincoli temporanei tra le catene sono dati da entanglements

reptation model (de Gennes → Doi-Edwards)

ogni catena si muove all'interno di un "tubo" costituito dai vincoli fisici dati dalle altre catene

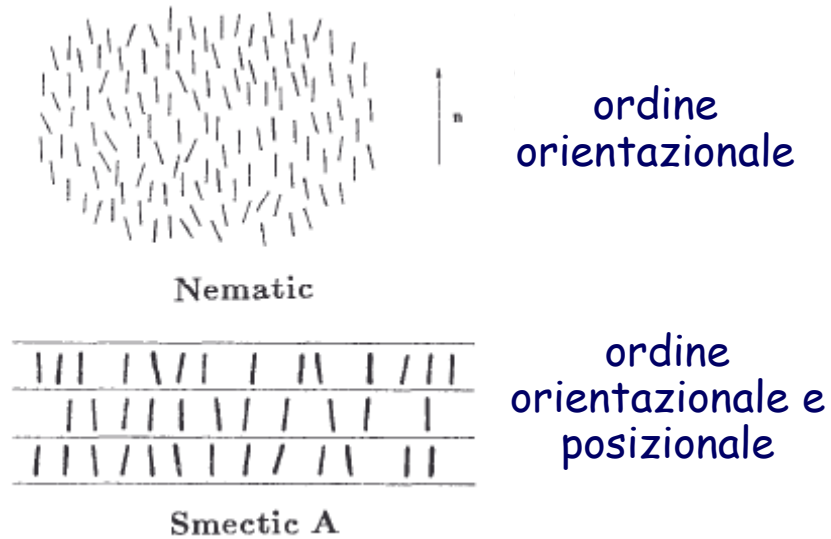


Simulazione dinamica molecolare:
tube region

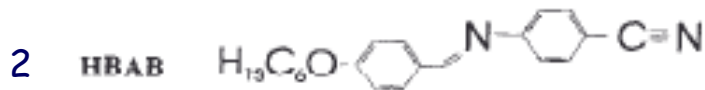
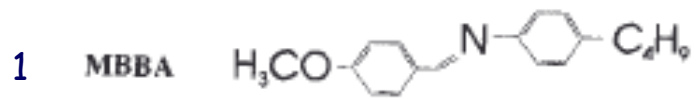
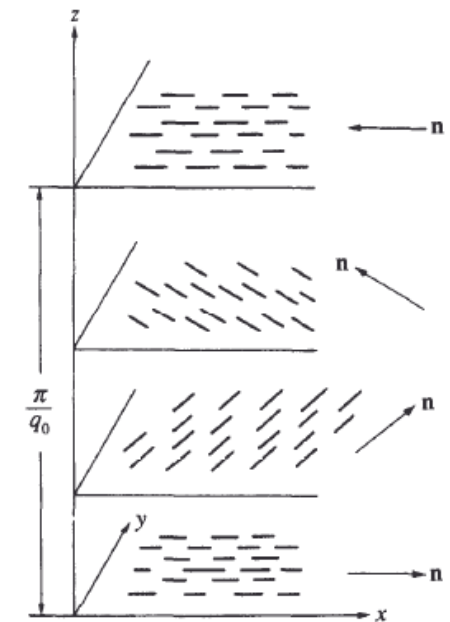


Cristalli liquidi

fasi liquide cristalline



fasi colesteriche



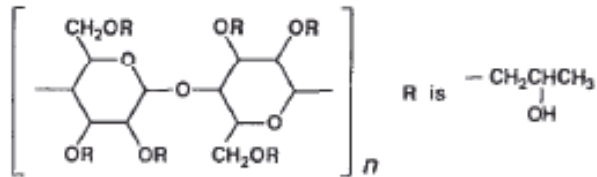
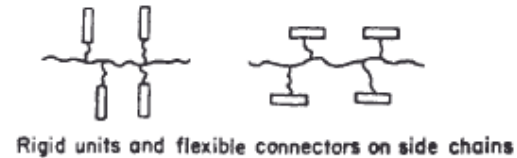
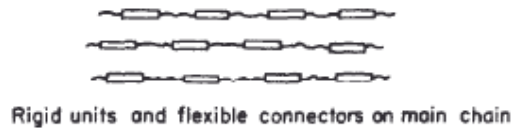
molecole in grado di formare cristalli liquidi (nemattici (1,2,3) o smectici (3))

Polimeri liquidi cristallini (LCP)

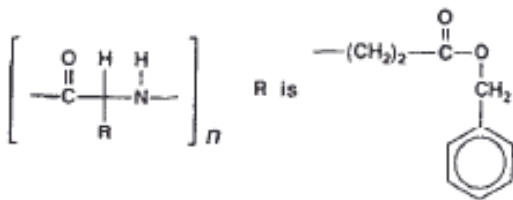
condizione
per la formazione di LCP:
catena rigida o
presenza di unità rigide

main-chain LCP

side-chain LCP

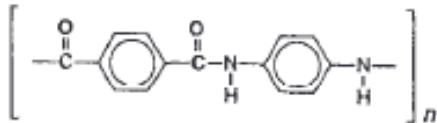


HPC
hydroxypropyl cellulose

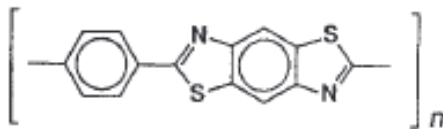


PBLG
poly(γ -benzyl-L-glutamate)

main-chain lyotropic polymers:
(formazione di fasi cristalline
in solvente)

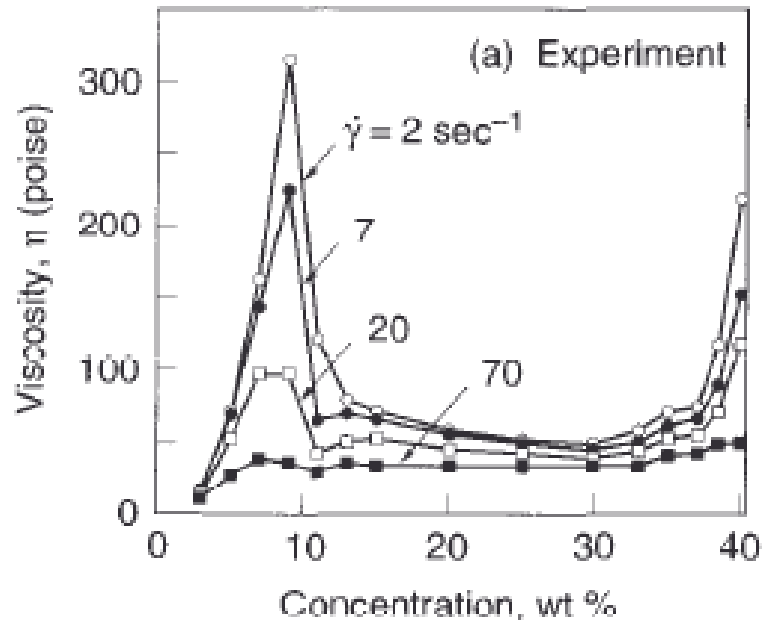


PPTA
poly(*p*-phenylene terephthalamide)



PBZT
poly(*p*-phenylene benzobisthiazole)

Polimeri liquidi cristallini

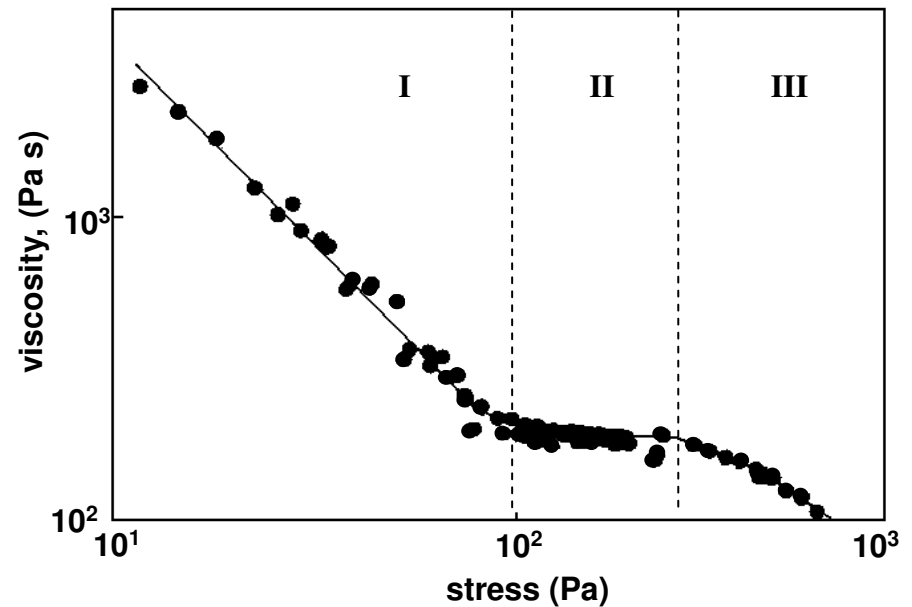


effetti della concentrazione a differenti shear rate

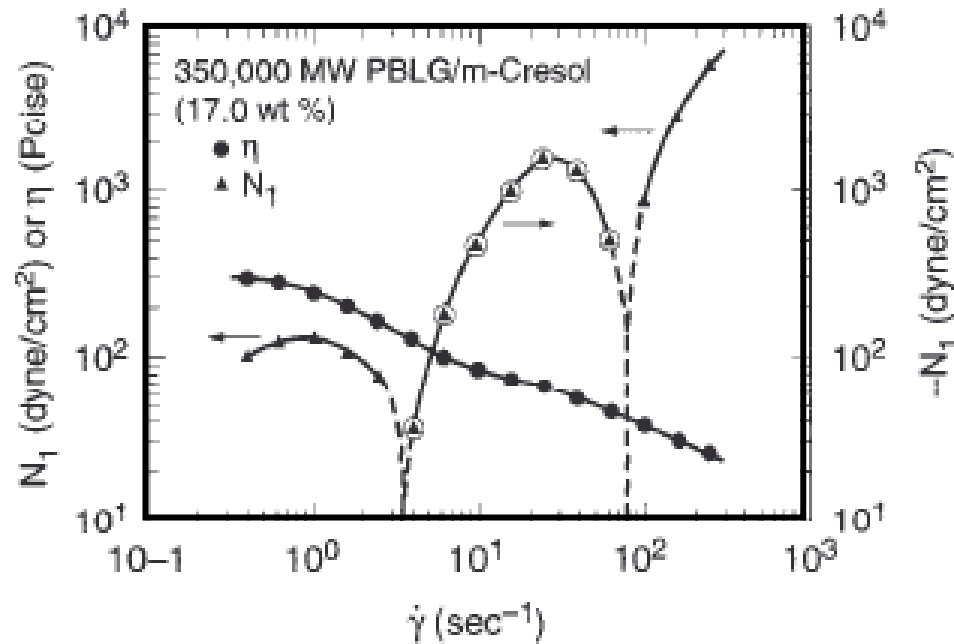
soluzione di PBLG in m-cresolo:
transizione da isotropico a nematico: 10 wt %

regioni del comportamento
shear-dipendente

soluzione di HPC in acqua (60 wt%)



Polimeri liquidi cristallini

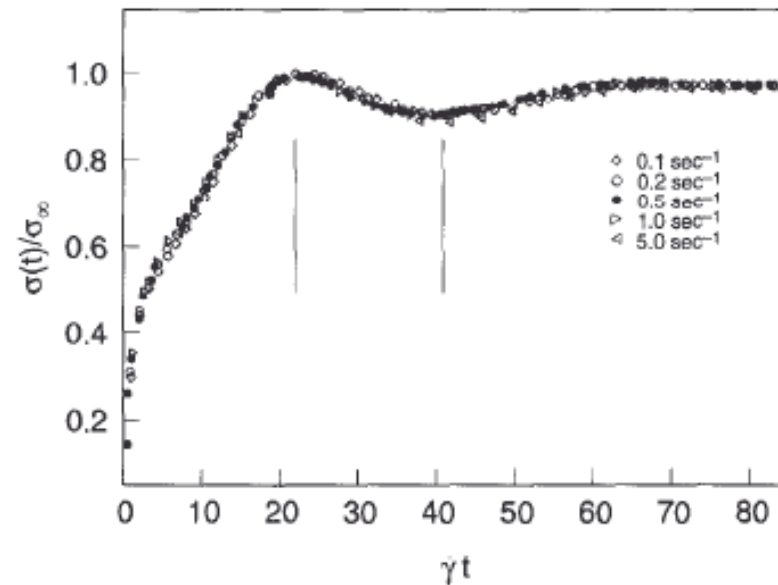


soluzione di PBLG in m-cresolo

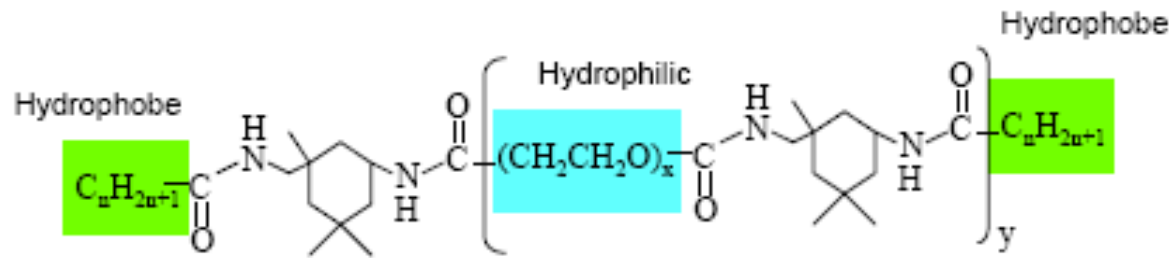
regione intermedia
con valori negativi di N_1

soluzione di PBLG in m-cresolo

risposte tempodipendenti complesse
in fase di avviamento o
di inversione del moto



Polimeri associativi

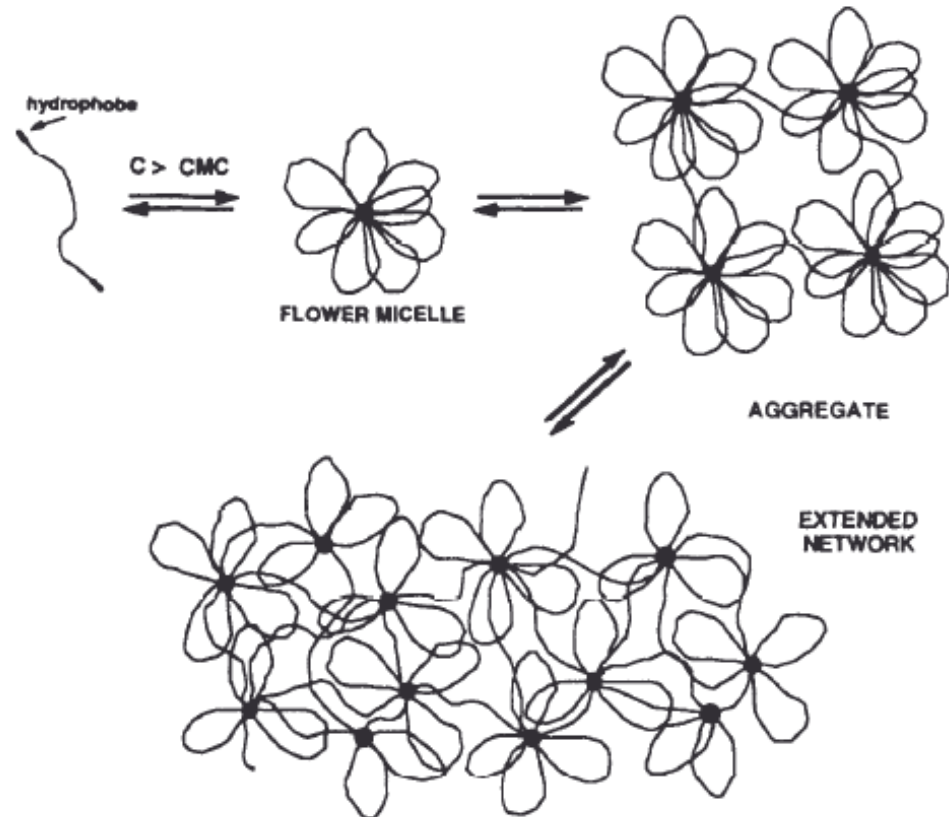


Telechelic polymers:
HEUR
Hydrophobically modified
Ethoxylated URethanes

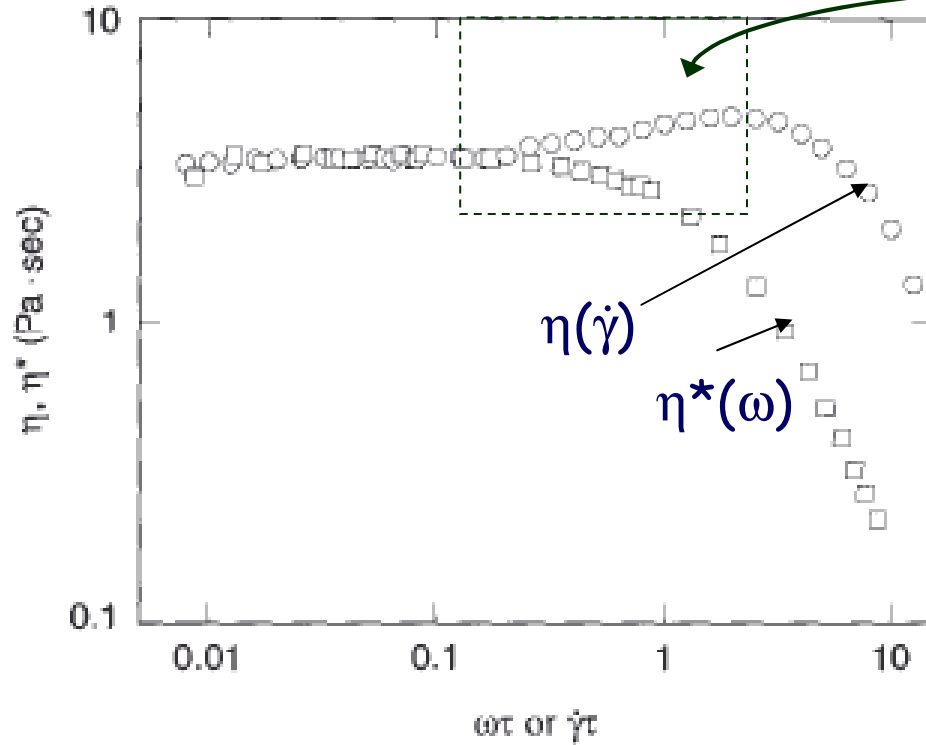
associazione delle teste
idrofobiche:



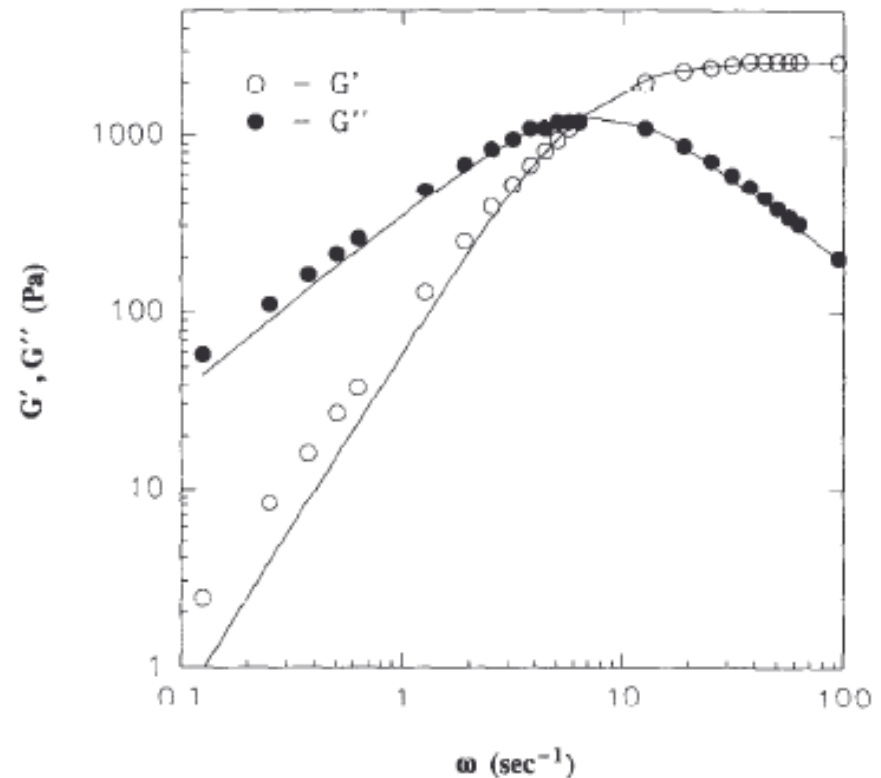
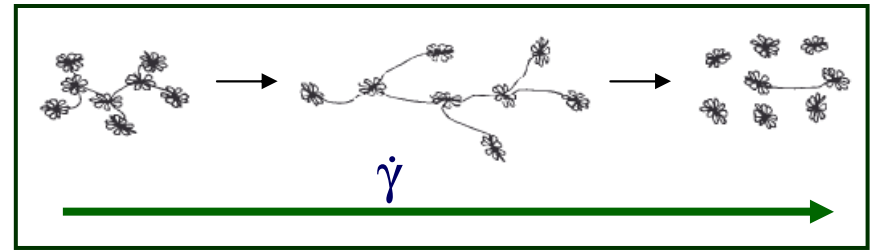
formazione di strutture micellari
disperse o riunite in un network



Polimeri associativi



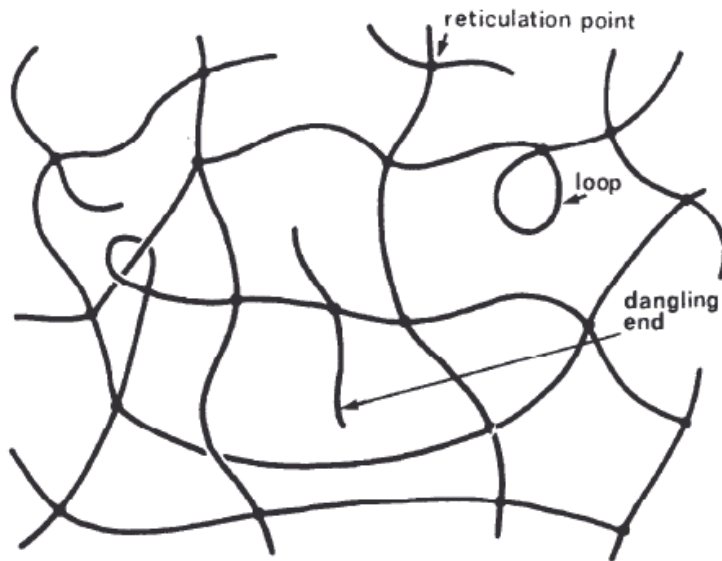
regione shear-thickening
seguita da shear-thinning



comportamento viscoelastico
conforme al modello di Maxwell:
un solo tempo di rilassamento

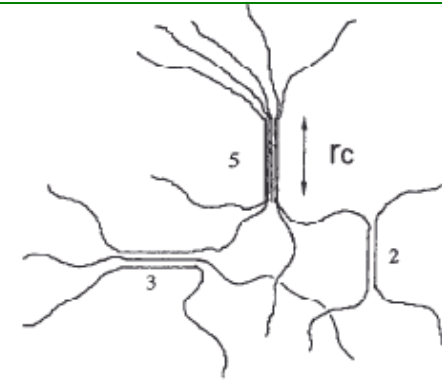
Gel chimici e gel fisici

gel chimico

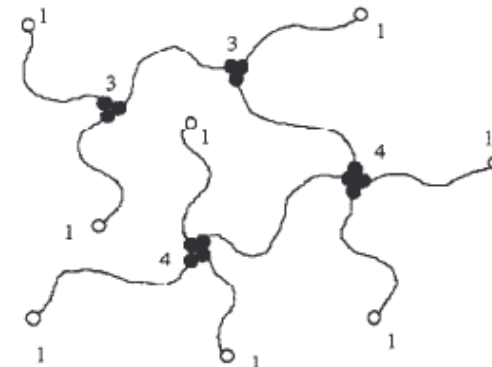


reticolo
con legami covalenti

gel fisici

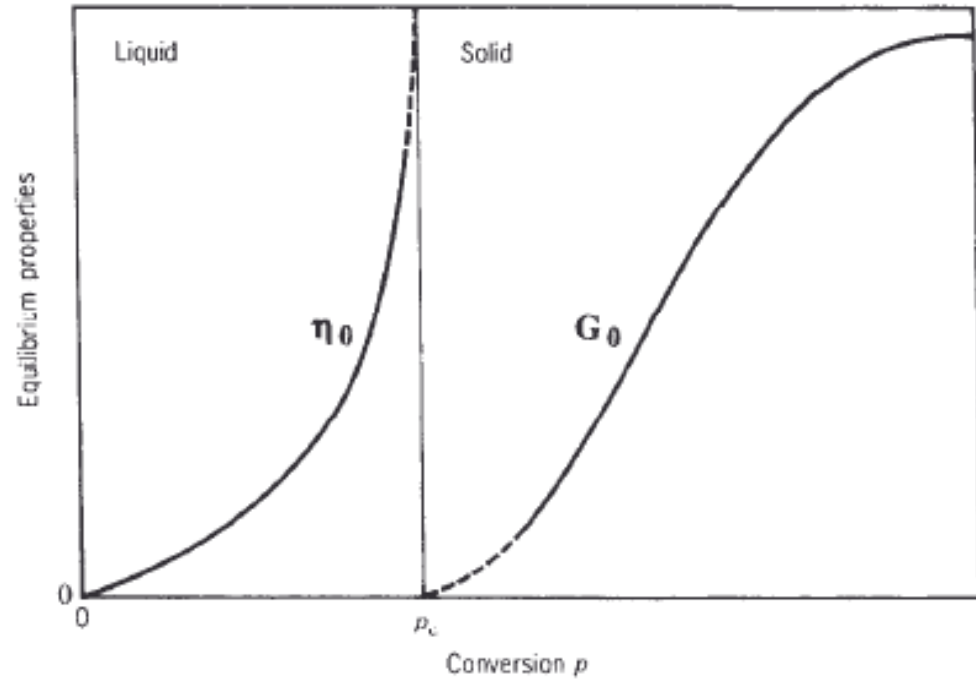


reticolo
con associazione fisica
di segmenti di catena



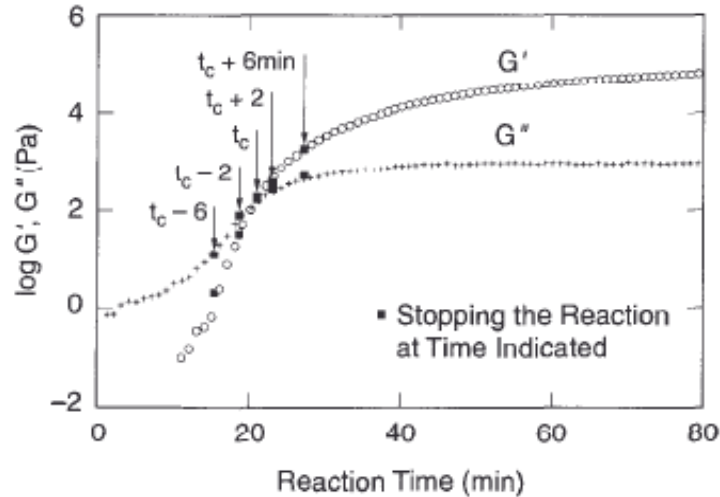
reticolo
con associazione terminale delle
catene

Gel chimici



descrizione della transizione strutturale
all'aumentare del grado di reticolazione
(formazione di un gel chimico)
con differenti grandezze:
viscosità e modulo

Gel chimici

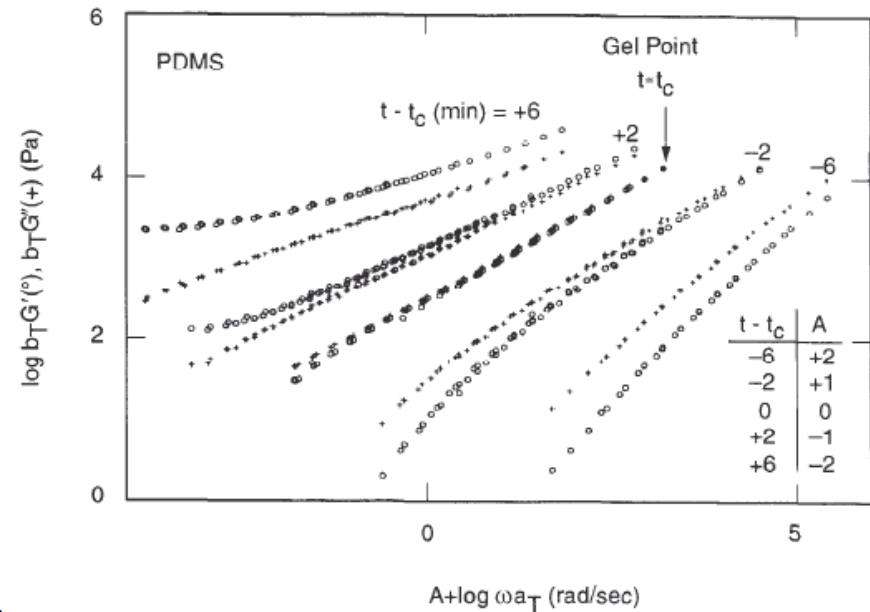


descrizione della transizione strutturale
(reticolazione di PDMS-tetrasilano)
con i moduli viscoelastici

gel point : condizione di crossover
in sistemi bilanciati stechiometricamente

descrizione della transizione strutturale
(reticolazione di PDMS-tetrasilano)
con gli spettri meccanici

gel point : profili lineari e paralleli di G' e G''
(o sovrapposti in sistemi bilanciati
stechiometricamente)



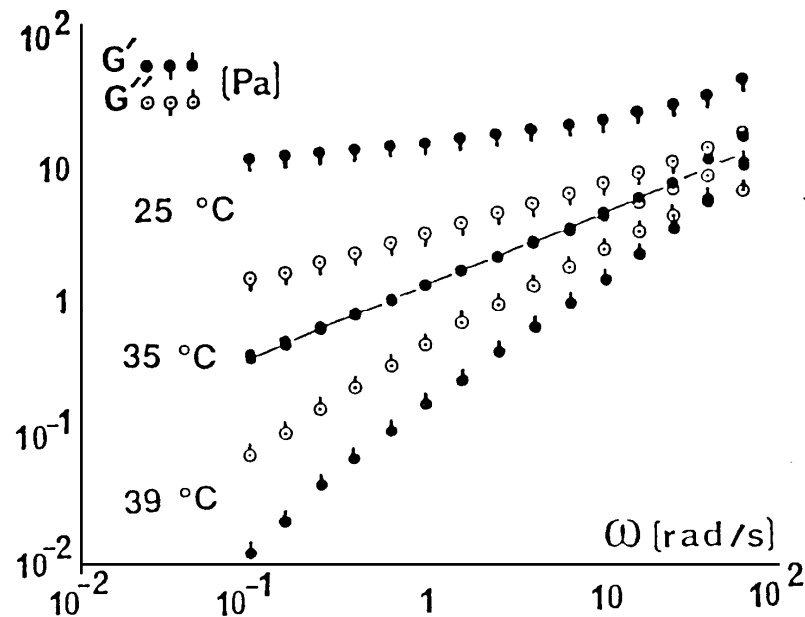
$$G(t) = -S t^{-n} \quad n = 0.2 - 0.9$$

$n = 0.5$ sistemi bilanciati

Gel fisici

Criterio sol-gel

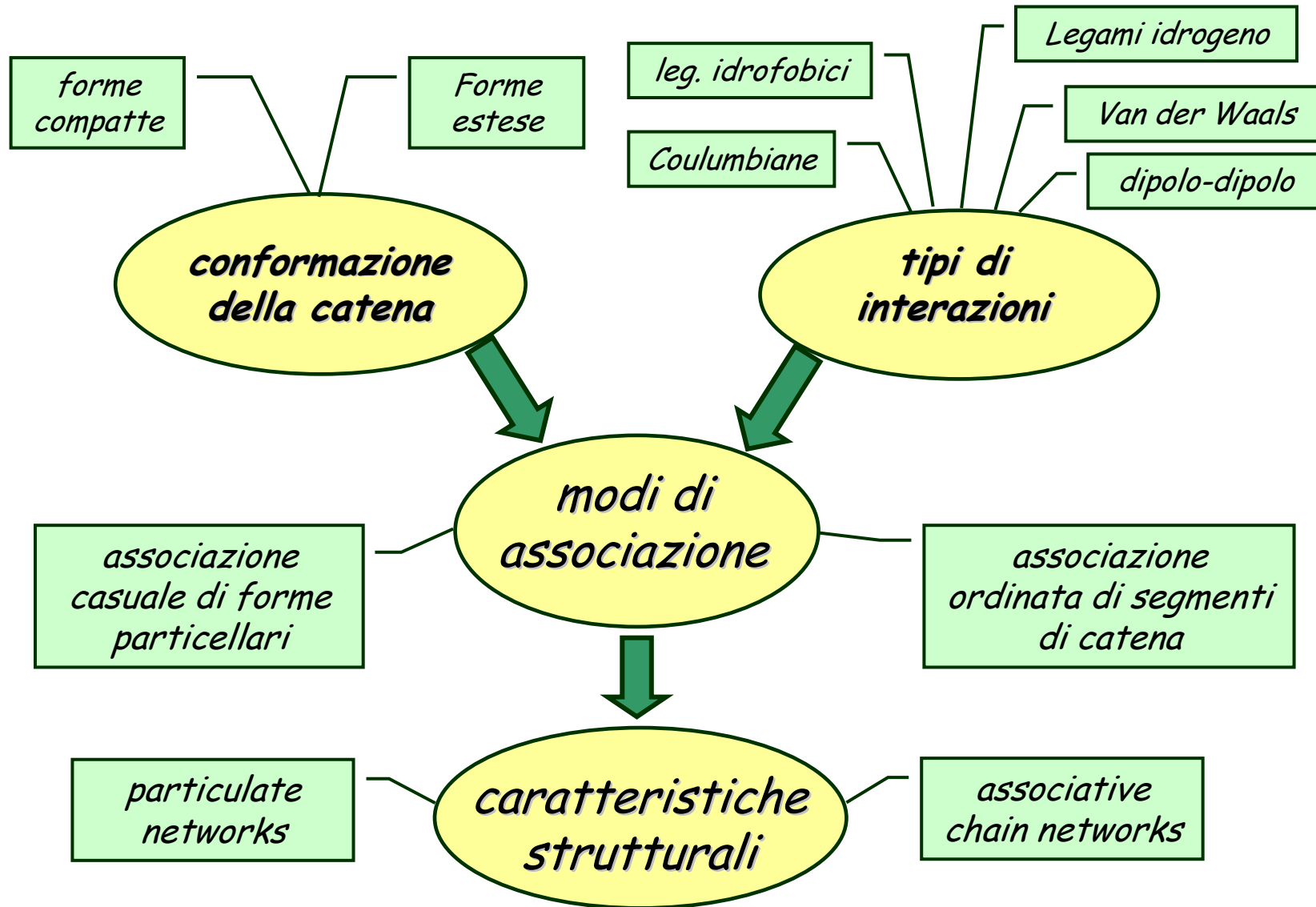
applicazione alla transizione strutturale in sistemi polisaccaridici



evoluzione degli spettri meccanici
di un sistema λ -carragenano-acqua (1% w/w)
al variare della temperatura

Gel fisici

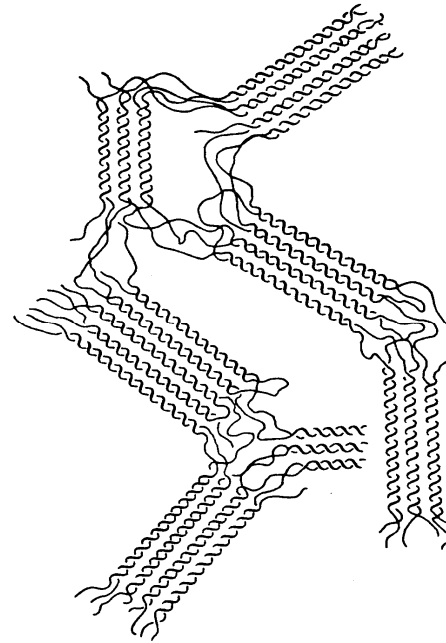
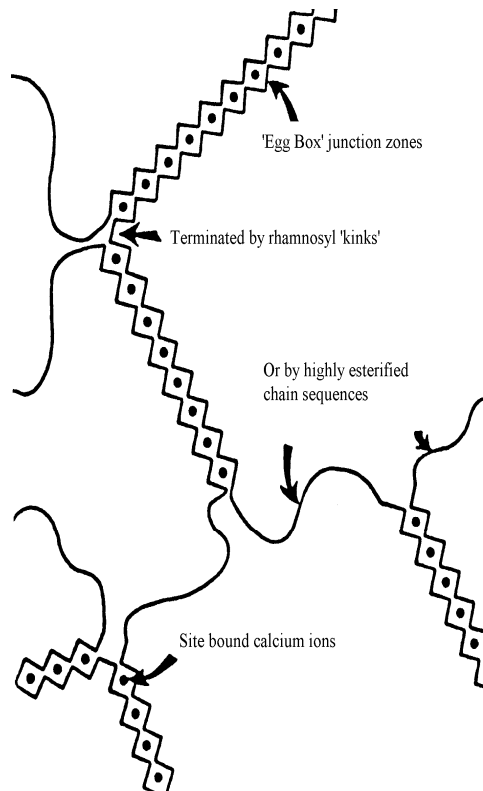
Meccanismi di formazione nel campo dei biopolimeri



Gel fisici

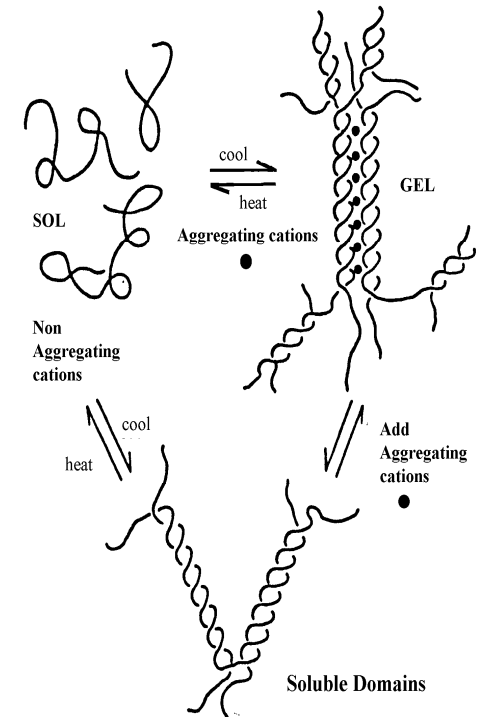
Meccanismi di formazione nel campo dei polisaccaridi

pectato di calcio



agarosio

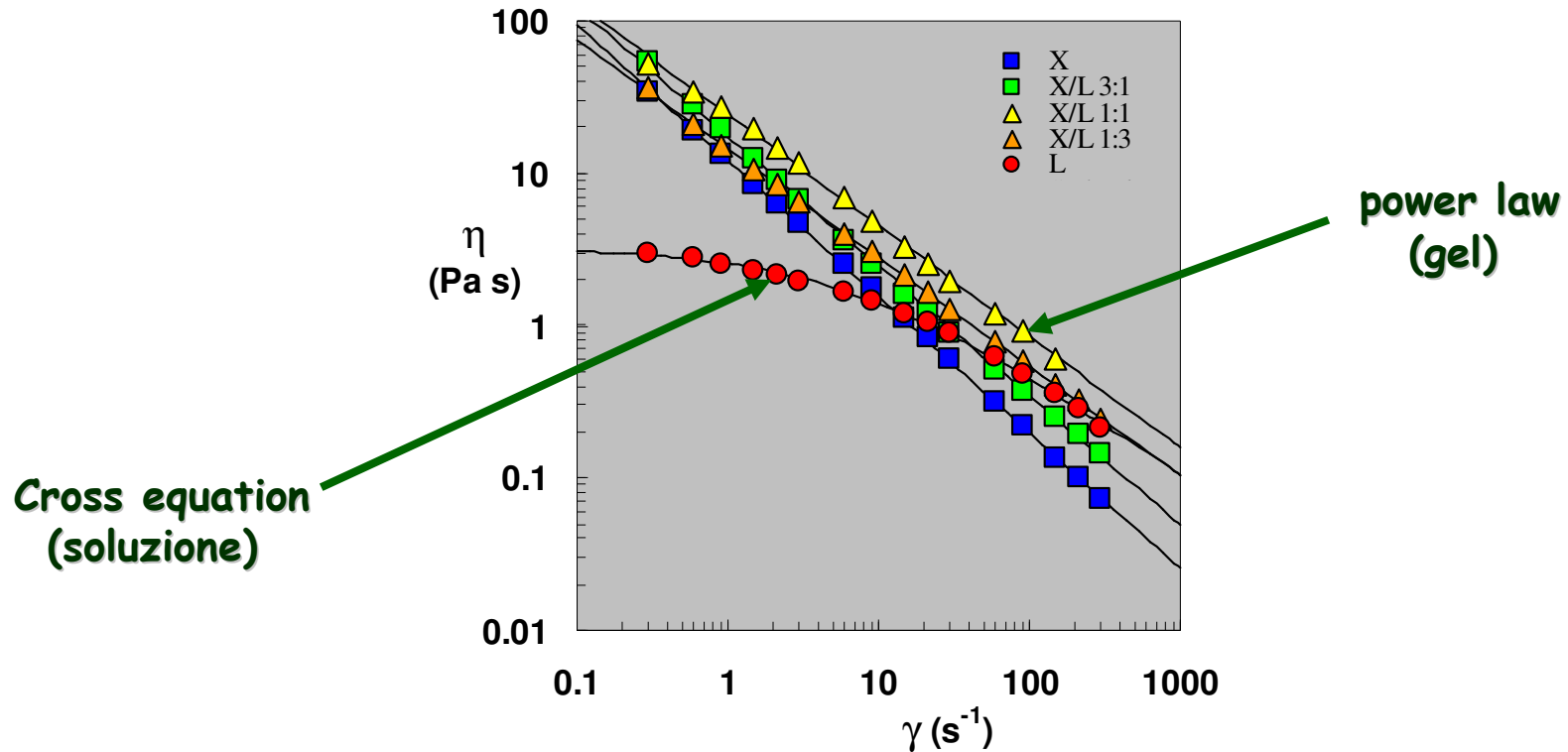
carrageenano



Gel fisici

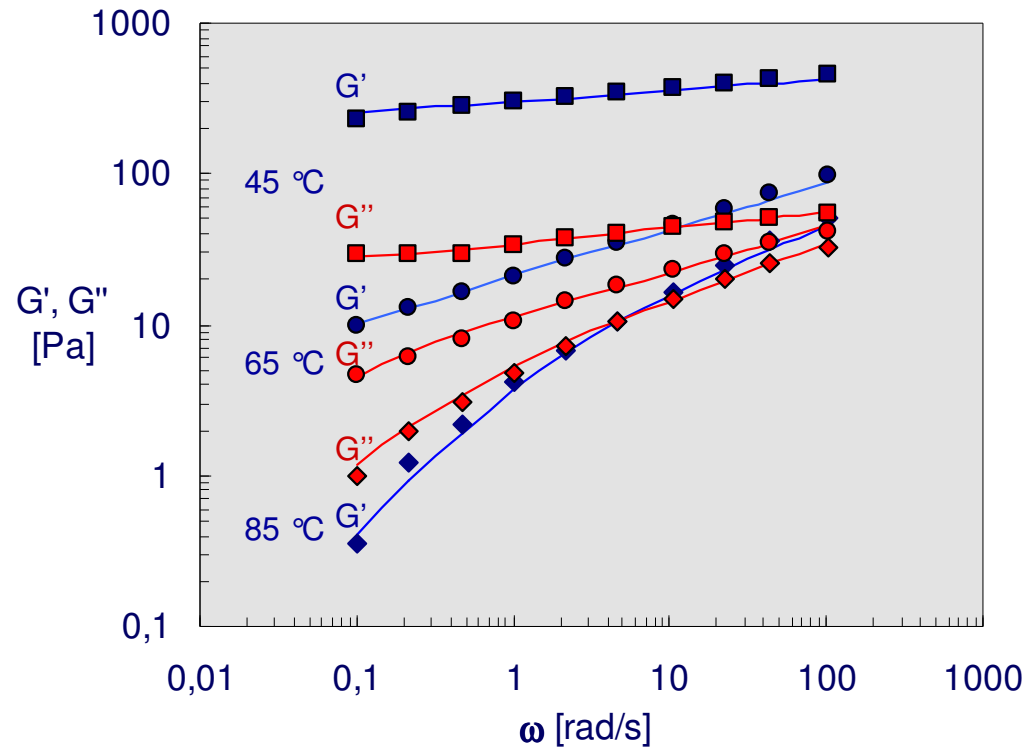
proprietà di flusso di gel deboli (cfr con soluzioni)

Miscela xantano / locust bean gum (X/L) a differenti rapporti
concentrazione totale di polimeri 1%
in KCl 20mM, a 25 °C



Gel fisici

Spettri meccanici di gel fisici e soluzioni



sistemi xantano-locust bean gum (miscela 1:1)
KCl 20mM, 1% polimero
45 - 85 °C