

2. IL GRADO DI POLIMERIZZAZIONE (DP)

Abbiamo già visto che la cellulosa, così come gli altri polimeri lineari, è composta da lunghe catene di unità monomeriche. Le catene, tuttavia, non hanno la stessa lunghezza. In questo paragrafo approfondiremo il concetto di grado di polimerizzazione, di fondamentale importanza per tutti gli studi sulla degradazione del materiale cartaceo.

Qui di seguito è riportato uno schema utile per rappresentare le catene cellulosiche:



Ogni catena è formata da x unità monomeriche (anidroglicosio) unite da legami glucosidici (i trattini della figura).

Ovviamente una distribuzione realistica prevede milioni di catene cellulosiche formate da centinaia di unità monomeriche. Il peso molecolare dell'anidroglicosio è pari a 162 e di conseguenza ogni singola catena è caratterizzata da un proprio peso molecolare, pari a $162 \cdot x$: abbiamo quindi a che fare con una *distribuzione* di pesi molecolari.

Per la trattazione che seguirà è necessario definire il concetto di *momento di una distribuzione*.

Sia $f(x)$ una generica funzione che descrive il numero di catene di cellulosa lunghe esattamente x unità di glucosio.

Definiamo momento di ordine 0 (M_0) la sommatoria dei vari valori m_0 assunti dalla $f(x)$. (trattandosi di valori discreti, usiamo la sommatoria invece dell'integrale):

$$M_0 = \Sigma f(x)$$

E' evidente che M_0 rappresenta il *numero totale* di catene di cellulosa presenti nel campione.

Definiamo momento di ordine 1 (M_1) la sommatoria dei prodotti $m_1 = x \cdot f(x)$:

$$M_1 = \Sigma x \cdot f(x)$$

M_1 è proporzionale al *peso totale* del campione.

Definiamo momento di ordine 2 (M_2) la sommatoria dei prodotti $m_2 = (x^2) \cdot f(x)$:

$$M_2 = \Sigma (x^2) \cdot f(x)$$

Il valore di M_2 non è proporzionale alle proprietà intensive o estensive del campione, ed il suo significato apparirà più chiaro in seguito.

Definiamo "grado di polimerizzazione medio numerico" (DP_n) il rapporto M_1/M_0 :

$$DP_n = M_1/M_0.$$

Definiamo "grado di polimerizzazione medio ponderale" (DP_w) il rapporto M_2/M_1 :

$$DP_w = M_2/M_1.$$

Definiamo "polidispersività" (pD) il rapporto DP_w/DP_n :

$$pD = DP_w/DP_n.$$

La seguente tabella fornisce un esempio di quanto sopra riportato:

x	$m_0 = f(x)$	$m_1 = x \cdot f(x)$	$m_2 = x^2 \cdot f(x)$	M_0	18
1	8	8	8	M_1	38
2	4	8	16	M_2	108
3	3	9	27	DP_n	2.1
4	2	8	32	DP_w	2.8
5	1	5	25	pD	1.3

La funzione $f(x)$ è quindi di importanza fondamentale, in quanto da essa possono essere facilmente calcolati i momenti ed i gradi di polimerizzazione.

Come dimostrato da Flory (Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, 1953, Ithaca, NY), se supponiamo che un polimero (come la cellulosa) cresca aggiungendo una molecola di glucosio con probabilità p o interrompa la crescita con probabilità $(1-p)$, la funzione di distribuzione diventa:

$$f(x) = M_0 \cdot (1-p) \cdot p^{x-1} \quad [1]$$

dove M_0 è, come abbiamo visto, il numero totale di catene di qualsiasi lunghezza.

Questa è la cosiddetta **distribuzione più probabile**, per la quale $DP_w = 2DP_n$ (ossia $pD=2$).

I valori dei DP della distribuzione più probabile possono essere agevolmente calcolati dalle relazioni:

$$DP_n = 1/(1-p)$$

$$DP_w = (1+p)/(1-p)$$

Supponiamo ad esempio di avere un campione di 500 000 catene di cellulosa la cui probabilità di crescita era 0.998. La tabella seguente riporta i valori di DP_n e DP_w calcolati tramite le relazioni precedenti:

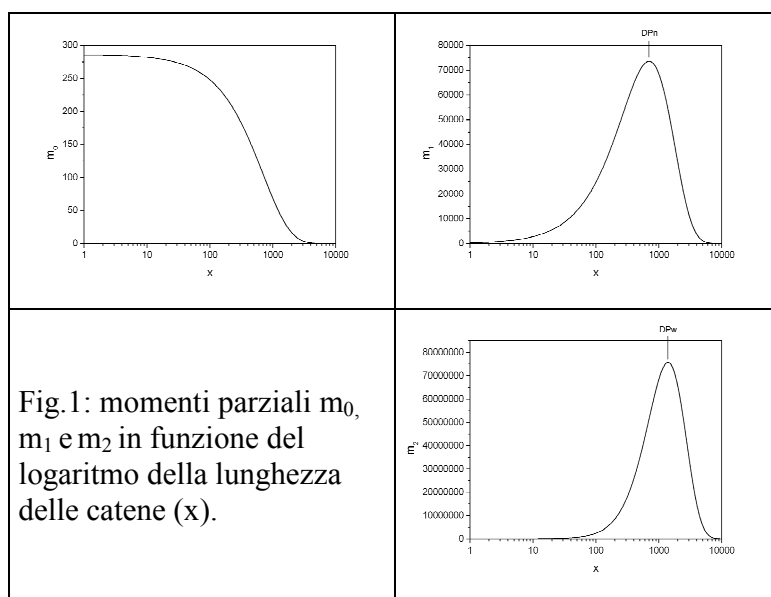
p	0.998
M_0	500 000
$DP_n = 1 / (1-p)$	499
$DP_w = (1+p) / (1-p)$	999

Con un foglio di calcolo possiamo facilmente verificare i valori di DP, calcolando per ogni x il valore di f(x) tramite l'Equazione [1]. Considerando $1 \leq x \leq 5000$ avremo:

M_0	498 807
M_1	248 694 307
M_2	245 617 961 363
$DP_n = M_1 / M_0$	498.6
$DP_w = M_2 / M_1$	987.6
$pD = DP_w / DP_n$	1.98

Come si vede i risultati sono leggermente diversi per via dell'arrotondamento (non esistono catene di lunghezza non intera, né numeri frazionari di molecole). Tuttavia, aumentando i valori di M_0 i valori teorici e quelli calcolati si avvicinano sempre più.

Per vedere l'andamento dei vari momenti della distribuzione con il variare di x è utile riportare i grafici dei momenti parziali m_0 , m_1 , m_2 in funzione del log (x):



In base al momento parziale di ordine 0 si può verificare come in un campione di cellulosa che segue la distribuzione più probabile siano presenti molte catene relativamente corte ($x < 100$) e poche catene molto lunghe ($x > 1000$). Tuttavia il peso molecolare delle catene corte è molto più basso di quello delle catene lunghe, cosicché il momento parziale di ordine 1 (che, come abbiamo visto, è proporzionale al peso molecolare delle catene) ha un andamento molto diverso, con un massimo in corrispondenza del DP_n . Il momento parziale di ordine 2 ha invece un massimo in corrispondenza del DP_w .

I grafici riportati in Fig.1 rappresentano il collegamento tra la teoria delle distribuzioni dei pesi molecolari e le misure sperimentali.

Le due principali tecniche utilizzate per valutare i gradi di polimerizzazione sono la *Gel-Permeation Chromatography* e la viscosimetria.

Nella *Gel-Permeation Chromatography* (GPC), chiamata anche *Size-Exclusion Chromatography* (SEC) una soluzione del polimero in esame viene fatta eluire attraverso una colonna cromatografica contenente un gel che trattiene le molecole del polimero all'interno della struttura porosa. Il tempo di ritenzione dipende dalla lunghezza delle catene: le catene più corte hanno un tempo di ritenzione maggiore in quanto penetrano più facilmente nella struttura porosa. Esse eluiranno quindi più tardi rispetto alle molecole più lunghe. Con opportuni rilevatori (ad esempio basati sull'indice di rifrazione oppure sull'assorbimento UV) si otterranno quindi grafici simili a quelli dei momenti di primo (o secondo) ordine riportati in Fig.1, permettendo non solo la valutazione del DP_n (o del DP_w : dipende dal rilevatore) in corrispondenza del massimo, ma anche la caratterizzazione completa della distribuzione dei pesi molecolari.

Un metodo sperimentale molto più semplice e più adatto per analisi di routine è costituito dalla misura del *grado di polimerizzazione medio viscosimetrico* (DP_v).

Una soluzione del polimero in esame viene fatta passare attraverso un capillare, misurando il tempo di scorrimento. La velocità di scorrimento attraverso il capillare è funzione della viscosità η della soluzione, a sua volta funzione del peso molecolare, delle interazioni polimero-solvente e della temperatura.

Il rapporto tra la viscosità della soluzione e la viscosità del solvente puro viene definito come *viscosità relativa* ($\eta_{rel} = \eta/\eta_0$). L'incremento di viscosità dovuto alla presenza del soluto viene chiamato *viscosità specifica* ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$). Indicando con d la densità della soluzione e con d_0 quella del solvente possiamo valutare la viscosità specifica misurando i rispettivi tempi di scorrimento attraverso il capillare (t e t_0 rispettivamente) di una quantità nota di soluzione (e di solvente rispettivamente):

$$\eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1 = (d \cdot t / d_0 \cdot t_0) - 1 \approx t/t_0 - 1 = (t - t_0)/t_0$$

Infine, misurando la viscosità specifica η_{sp} di soluzioni a diverse concentrazioni C otteniamo la *viscosità intrinseca* $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$.

La viscosità intrinseca $[\eta]$ non risente, per il suo carattere estrapolativo, delle interazioni intermolecolari ed è pertanto la grandezza che si correla più direttamente alla natura delle singole molecole del soluto. L'equazione base per la determinazione del grado di polimerizzazione è l'equazione di Staudinger-Mark- Houwink:

$$[\eta] = K DP_v^\alpha$$

dove K ed α devono essere determinate sperimentalmente, in quanto le relazioni tra la viscosità delle soluzioni e le proprietà molecolari non sono stabilite quantitativamente. Nel caso della cellulosa non c'è accordo, in letteratura, circa i valori di K ed α , e questo problema ha dato origine a norme diverse (AFNOR, ISO, UNITEX ed altre) per il calcolo del DP.

Le molecole più lunghe contribuiscono alla viscosità della soluzione più di quanto non facciano le molecole più corte, cosicché il DP_v misura una grandezza intermedia tra il DP_n ed il DP_w . Poiché il DP_w è anch'esso più sensibile alle molecole più lunghe, avremo in generale che $DP_v \approx DP_w$.

Uno dei maggiori problemi che si incontrano nello studio della degradazione dei supporti cartacei tramite viscosimetria è dato dal fatto che le scissioni delle catene di cellulosa provocano un calo del DP_n indipendentemente dal punto di attacco (al centro o alle estremità), mentre il corrispondente calo del DP_w (e quindi del DP_v) dipende dal punto di attacco. Se la degradazione non è random è possibile arrivare a distribuzioni dei pesi molecolari bimodali che non sono più esprimibili con la funzione di distribuzione più probabile (Eq. 1 e Fig. 1). In questo caso è possibile sfruttare le proprietà additive del DP_w :

$$DP_w(\text{tot}) = \sum c_i DP_w(i) \quad [2]$$

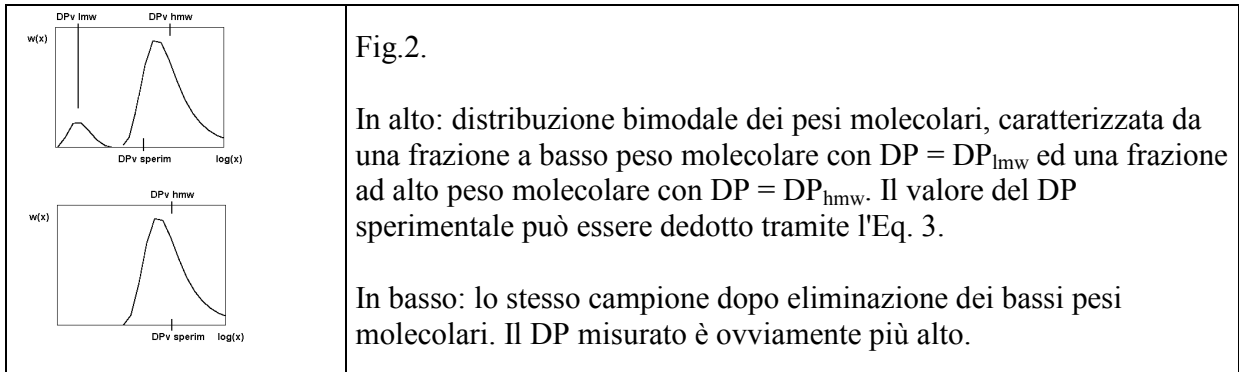
dove c_i sono le frazioni in peso delle i -esime distribuzioni e $\sum c_i = 1$. (Attenzione: l'Eq. 2 non è valida per il peso molecolare medio numerico DP_n).

Il caso più comune è rappresentato dalle reazioni di peeling (erosione delle unità terminali delle catene), nelle quali la lunghezza media delle catene ad alto peso molecolare diminuisce di poche unità glucosidiche, mentre si accumula una frazione di monomeri a basso peso molecolare, facilmente solubile. Se quest'ultima componente viene rimossa con operazioni di lavaggio dei campioni, oppure se la degradazione è stata eseguita in sospensione acquosa ed il grado di polimerizzazione viene valutato sul residuo recuperato, si osserverà un leggero calo del DP_w . Se invece, come spesso accade negli invecchiamenti artificiali in stufa o per esposizione alle radiazioni, i monomeri non vengono rimossi, il DP_v misurato viscosimetricamente sarà la

somma ponderata della frazione ad alto peso molecolare (hmw) e di quella a basso peso molecolare (lmw):

$$DP \text{ (misurato)} = (1 - \lambda) DP_{\text{hwm}} + \lambda DP_{\text{lmw}} \quad [3]$$

dove λ è la frazione in peso dei componenti a basso peso molecolare (corrispondente alla perdita in peso che si osserverebbe con il lavaggio del campione). La Figura 2 mostra un esempio di applicazione dell'Eq.3.



Università Ca' Foscari di Venezia
 Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Chimiche
 per la Conservazione ed il Restauro
 A.A. 2006-2007

Chimica dei Supporti Cartacei
 prof. Paolo F. Calvini
 pfcavini@unive.it