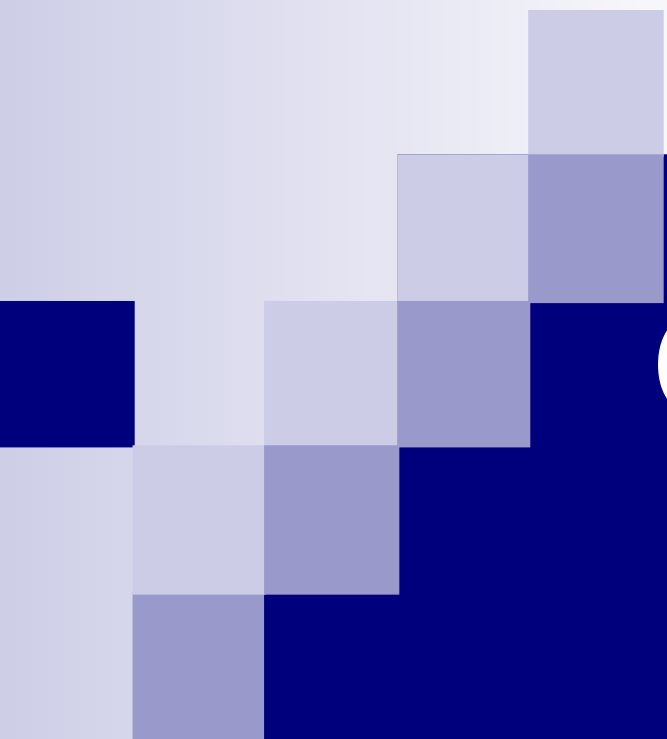




Conformazioni di una catena polimerica

Puosi Francesco

Concetti introduttivi

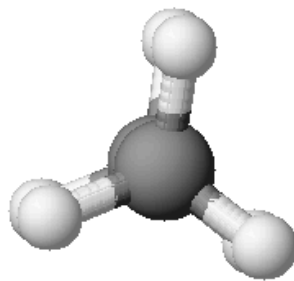
- *“A **polymer** is a substance composed of molecules characterized by the multiple repetition of one or more species of atoms or group of atoms (istituzionale repeating unit) linked to each other in amount sufficient to provide a set of properties that do not vary markedly with the addition of one or a few constitutional repeating unit.” (definizione IUPAC, 1991)*
- **Unità ripetitiva**  **Monomero**
 - Esempio: Polipropilene

Monomero: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$
Unità ripetitiva: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
- **Omopolimeri e Copolimeri** (random, a blocchi, aggraffati)
- **Polidispersità**

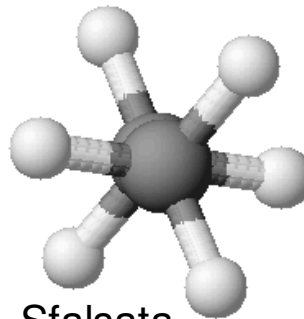
Conformazioni

- **Conformazione:** disposizione degli atomi ottenuta mediante rotazioni intorno a legami semplici

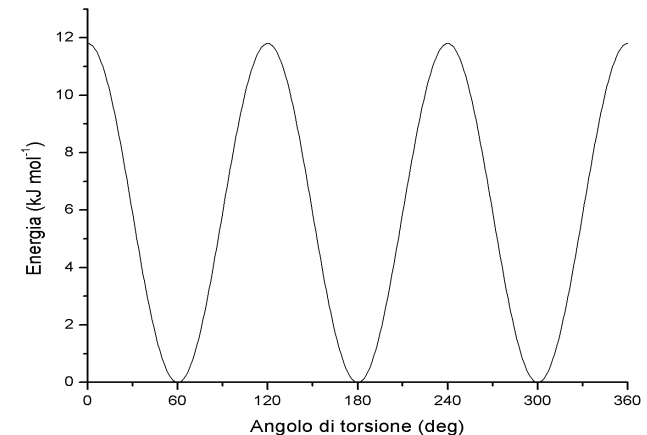
□ Etano:



Eclissata



Sfalsata



- Le conformazioni sono differenti dalle **configurazioni**
- Allo stato fuso, in soluzioni con buoni solventi e allo stato vetroso, le catene polimeriche assumono **conformazioni casuali**.
- Dimensione di una catena descrivibile da **Raggio end-to-end** ($\langle R_{ee}^2 \rangle$)

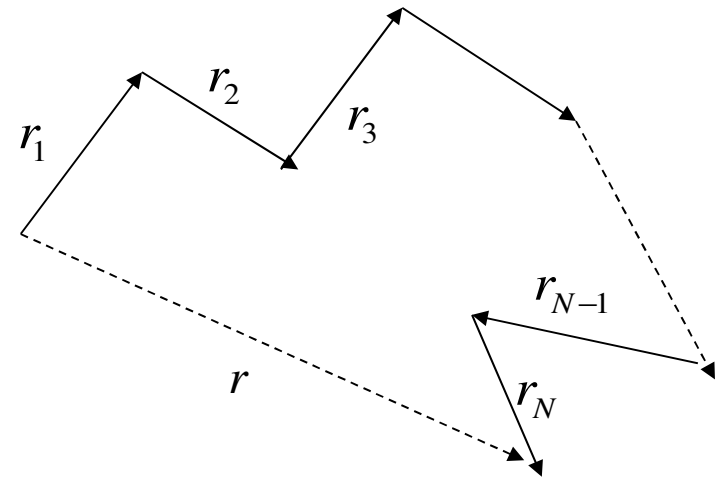
Modelli di calcolo: Freely Jointed Chain

- N “legami” di uguale lunghezza l , $N+1$ “unità”

$\vec{r}_i$ vettore che indica direzione e lunghezza dell' i -esimo legame

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad \langle \vec{r} \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N r_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \right\rangle = Nl^2 + l^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle = Nl^2 \end{aligned}$$



L'orientazione dei legami è
completamente scorrelata

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \text{ se } i \neq j$$

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

Altri modelli di calcolo

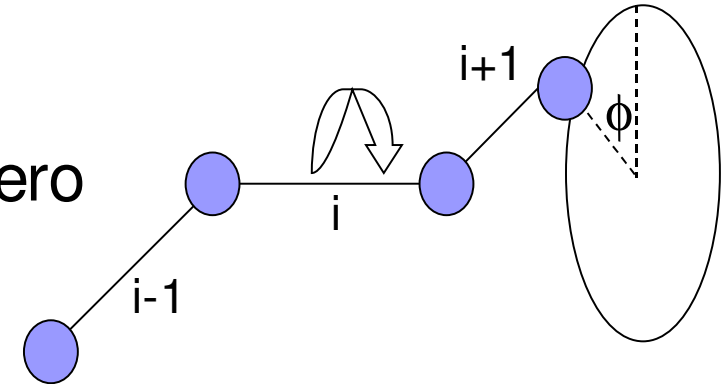
■ Freely rotating chain

□ Hyp: Angoli di legame (τ) costanti, ϕ libero

□ Sviluppando i calcoli:

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = Nl^2 \left[\frac{1 + \cos(180 - \tau)}{1 - \cos(180 - \tau)} \right]$$

□ Per $\tau = 110^\circ$ (ibridazione sp^3 del C) $\langle R_{ee}^2 \rangle \approx 2Nl^2$



■ Chain of hindered rotation

□ ϕ non è libero, ma è limitato da interazioni steriche

□ Per potenziale del tipo $V(\phi) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\phi)$

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = Nl^2 \left[\frac{1 + \cos(180 - \tau)}{1 - \cos(180 - \tau)} \right] \left[\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right]$$

Coarse grain

- I modelli precedenti sono validi per **polimeri ideali**
 - Risultato generale: $\langle R_{ee}^2 \rangle = N b^2$ con b costante caratteristica del polimero
- Trattazione **coarse grain**: descrivo il polimero su scale di lunghezza maggiori
 - E' giustificato dall'invarianza di scala per polimeri
- **Segmento di Khun (b)**: minima distanza tra due punti della catena polimerica affinché questi risultino scorrelati
 - E' un indicatore della rigidità della catena polimerica
 - E' misurabile sperimentalmente: tipicamente $b \sim 1-9$ nm (3-10 monomeri)

Random Walk

- Hyp: Polimero costituito da N unità, di uguale lunghezza l_k (l =lunghezza del segmento di Khun), orientate casualmente nello spazio

- Analogia con **moto Browniano**

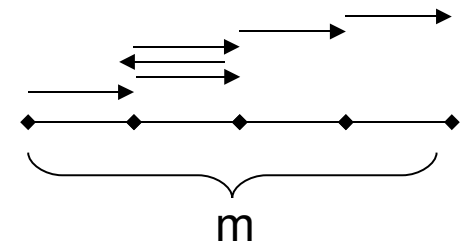
- Problema unidimensionale:

- M passi totali, m ordine del sito terminale
- Probabilità di raggiungere m con M passi:

$$P(m) = \frac{1}{2^M} \binom{M+m}{2}$$

- Utilizzando approssimazione di Stirling e sviluppando in serie:

$$P(x) = Ce^{\left(-\frac{x^2}{2Ml^2}\right)} \quad \text{dove } m=xl$$



Esempio di random walk
con $m=4$ e $M=6$

Random Walk

- Generalizzando al caso 3D, assumendo isotropia:

$$P(\vec{r}) = P(x)P(y)P(z) = Ce^{\left(-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2Ml^2}\right)} = Ce^{\left(-\frac{3r^2}{2Ml^2}\right)}$$

- Applicando alle catene polimeriche:

$$P(R_{ee}) = \left(\frac{3}{2\pi Nl_k^2}\right) \exp\left(-\frac{3R_{ee}^2}{2Ml_k^2}\right)$$

Distribuzione Gaussiana

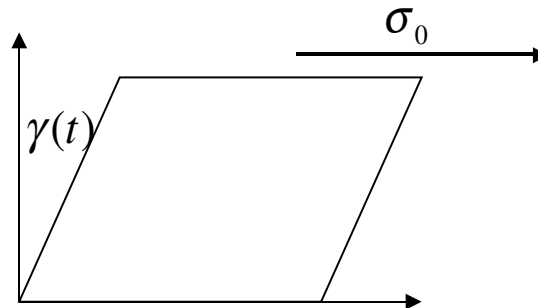
Self-Avoiding Random Walk

- Problema del **volume escluso**: non è possibile che una catena polimerica si attraversi → **Random Walk autoevitante**
- **Teoria di Flory**
 - Quantità che determina il sistema è **energia libera** $F=E-TS$
dove $S=k \ln(W(R))$
 - Energia di interazione tra monomeri, da **teoria di campo medio**,
per sistema a d dimensioni: $U \propto \frac{N}{R^d}$
 - Per distribuzione gaussiana delle dimensioni: $S = k \ln W(R) = C - \frac{3kR^2}{2Ml_k^2}$
e quindi $F = A \frac{N^2}{R^d} - B \frac{R^2}{N}$
 - Minimizzando rispetto a R $\implies R \propto N^{\frac{3}{d+2}}$

Elasticità

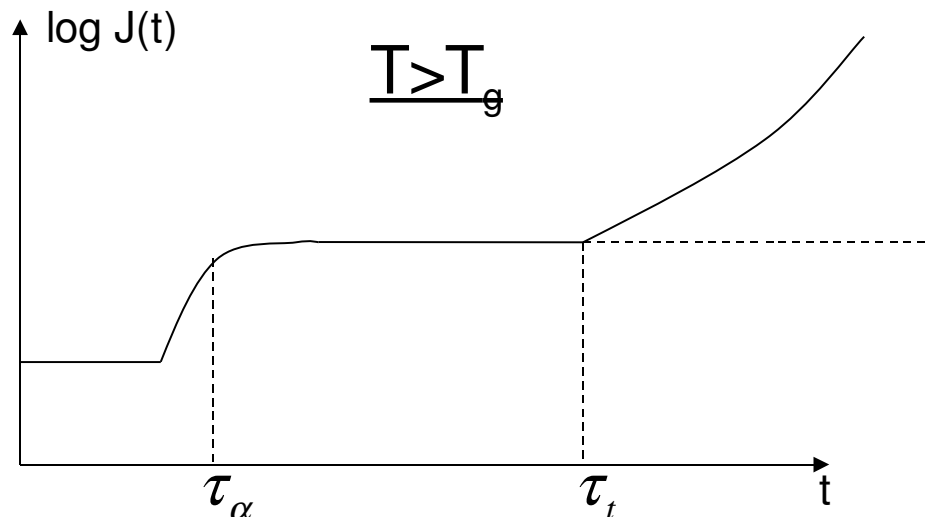
- Per **solidi cristallini** l'elasticità è pilotata dall'**energia**; per un polimero, al di sopra di T_g questo non è vero!!

- Esperienza di **creep**:



Cederevolezza

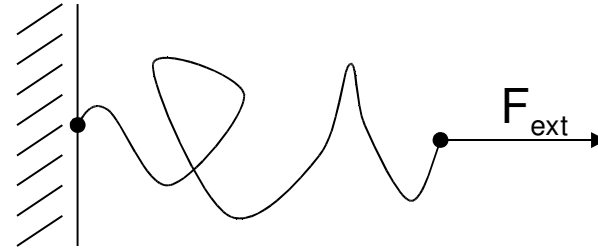
$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0}$$



- **Comportamento viscoelastico**
- Tra τ_α e τ_t **stato gommoso**: elasticità governata dall'**entropia**

Elasticità di una catena polimerica

- Deformazione elastica, reversibile ed isoterma



- In energia libera il contributo dominante è quello entropico:

$$F = E - TS \approx -TS$$

- Forza di richiamo, di natura **termodinamica**: $f = -\frac{dF}{dr} = T \frac{dS}{dr}$

- Assumendo distribuzione gaussiana per dimensioni della catena:

$$f = -\frac{3kT}{2Ml_k^2} R = -k_{el} R$$

- Evidenza sperimentale: **Effetto Gough-Joule**

Invarianza di scala e Autosimilarità

■
$$\frac{\text{lunghezza della catena}}{\text{raggio end - to end}} = \frac{L}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} = \frac{N \left(\overline{r^2} \right)^{1/2}}{\left(N \overline{r^2} \right)^{1/2}} = N^{1/2}$$

Legge a potenza

- **Invarianza di scala:** la relazione precedente è indipendente dalla scelta operata al momento del coarse grain

- **Frattale:** entità geometrica caratterizzata da una struttura ricorsiva che ripete, in scala sempre minore, la stessa struttura di partenza
 - Un frattale non è descrivibile con geometria Euclidea
 - Un frattale è caratterizzato da **Autosimilarità**



- **I polimeri** sono caratterizzati da **autosimilarità strutturale di tipo statistico** → **Frattali statistici**