

"Polimeri"

I polimeri rappresentano una classe di materiali particolarmente importante nel mondo della SM. Si tratta di materiali composti da molecole molto grandi, composte da una catena di una o più unità ripetute. Sono molecole caratterizzate da pesi molecolari notevoli, strutture complesse e grande flessibilità.

Si trovano in fasi diverse che possono essere liquide, cristalline e liquido-cristalline, e amorfe.

I processi chimici che conducono alla formazione dei polimeri possono essere complessi, si hanno vari tipi di polimerizzazione.

Le microstrutture e architettura molecolare definiscono le proprietà chimico-fisiche dei polimeri, che vanno dalle proprietà reologiche e meccaniche a quelle ottiche, elettriche ecc...

Le ricadute tecnologiche e le applicazioni pratiche dei polimeri sono presenti a tutti i livelli e presenti nella nostra quotidiana esperienza.

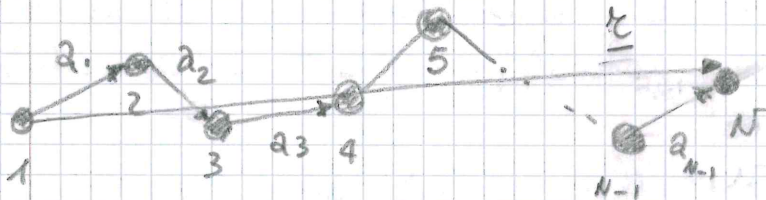
Anche coinvolgono sia fenomeni naturali attraverso i cosiddetti "polimeri naturali", che i materiali realizzati dall'uomo attraverso i "polimeri sintetici".

→ "vedi slides"

Nonostante l'enorme varietà e complessità dei polimeri è possibile individuare alcune proprietà fisiche chiave che sono in grado di descrivere alcuni fenomeni universali presenti nel scienza dei polimeri.

Modello di Catena Libera

Per calcolare quale è la dimensione media di un polimero possiamo usare un modello semplice. Consideriamo un polimero di N unità identiche distanti a .



Consideriamo che non esistano restrizioni angolari. Il vettore \underline{r} individua una grandezza del polimero detta "end-to-end vector", elongazione:

$$\underline{r} = \underline{a}_1 + \underline{a}_2 + \underline{a}_3 + \dots + \underline{a}_N = \sum_{i=1}^N \underline{a}_i$$

dato che N è molto grande possiamo porre $N-1 \approx N$

La distanza media si può calcolare con:

$$\langle \underline{r} \cdot \underline{r} \rangle = \langle r^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{a}_i \cdot \sum_{j=1}^N \underline{a}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} \underline{a}_i \cdot \underline{a}_j \right\rangle$$

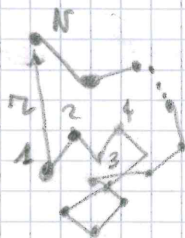
Separando $i=j$ da $i \neq j$

$$\langle r^2 \rangle = N a^2 + \left\langle \sum_{i \neq j} \underline{a}_i \cdot \underline{a}_j \right\rangle$$

Supponendo rotazioni libere tra le varie unità il secondo termine è nullo quindi

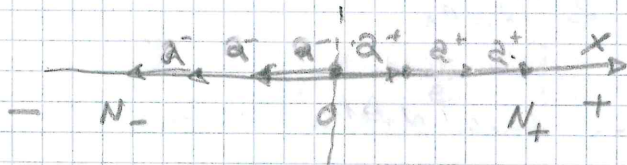
$$\langle r^2 \rangle = N a^2$$

Si trova quindi $\langle |\underline{r}| \rangle = a \sqrt{N}$ questo corrisponde al risultato di un Random Walk di passo a .



Vediamo adesso il problema del Random Walk in un semplice modello statistico.

Consideriamo inizialmente un modello 1D



La distanza di Walk "End-to-End", R_x :

$$R_x = (N_+ - N_-) a_x$$

dal punto di vista statistico il numero statistico di una distanza R_x è dato dal calcolo combinatorio:

$$\Omega_x = \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

Numero di permutazioni
con ripetizioni
[+ + + - - - + + +] $N = N_+ + N_-$

Quando N è grande possiamo fare approssimazione di

Stirling: $\ln x! \approx x \ln x - x + \left[\frac{\ln(2\pi x)}{2} \right]$ si trascurano i termini successivi con ordine pari al 1° termine in $\ln x$

$$\ln \Omega_x = \ln N! - [\ln N_+! + \ln N_-!] = \ln N! - \ln N_+! - \ln N_-! =$$

$$= N \ln N - N - N_+ \ln N_+ + N_+ - (N - N_+) \ln(N - N_+) + (N - N_+) =$$

$$= N \ln N - N_+ \ln N_+ - (N - N_+) \ln(N - N_+)$$

poniamo $f = N_+ / N$, con alcuni passaggi

$$\ln \Omega_x = -N [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)]$$

Questa funzione ha un massimo per $f = \frac{1}{2}$, ovvero

$N_+ = \frac{N}{2}$ cioè ci sono un numero pari di passi avanti e indietro, corrispondente al fatto che il punto non si muove.

La funzione può essere sviluppata in serie intorno al massimo, $f = \frac{1}{2}$, ottenendo

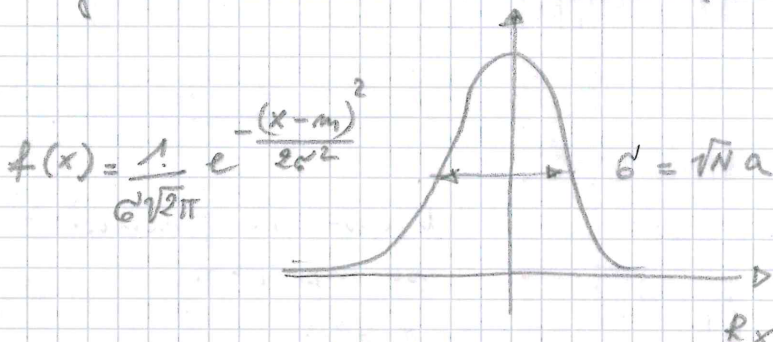
$$\ln \Omega_x \approx N \ln 2 - 2N \left(\frac{1}{2} - f \right)^2$$

ricorrendo $f = \frac{N_+}{N}$ e $\frac{R_x}{a_x} = N_+ - N_- = 2N_+ - N$

si trova

$$\Omega \propto e^{-\frac{R_x^2}{2Na_x^2}}$$

Questo significa che c'è una distribuzione di probabilità
gaussiana con media nulla $\langle R_x \rangle = 0$ (media)
varianza di $\langle R_x^2 \rangle = Na^2$ (varianza)



si può estendere al caso 3D, trovando:

$$\Omega \propto e^{-\frac{3}{2} \frac{R^2}{Na^2}}$$

Quindi la probabilità di distribuzione
delle distanze "End-to-End", in un RANDOM walk
ideale, cioè con direzioni non correlate dopo
ogni step:

$$P(\underline{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3R^2}{2Na^2}}$$

questo comporta $\langle \underline{R}^2 \rangle = \int P(\underline{R}, N) \underline{R}^2 d\underline{R} = Na^2$

Il calcolo non è immediato perché sono
"medie vettoriali" (vedi cap 2.1 e 2.2, Doi & Edwards)

vedi cap 2.2 pag 10 Doi & Edwards

Come abbiamo visto esiste una analogia fra i risultati statistici di un Random Walk e il modello a catena di un polimero.

Quindi se sostituiamo la:

Random Walk, (R, N)

distanza percorsa
numero di steps

troviamo che vale

Polimero, (r, N)

elongazione
grado di polimerizzazione

$$P(r, N) \propto e^{-\frac{3r^2}{2Na^2}}$$

ovvero la probabilità associata ad una data elongazione r per un dato grado di polimerizzazione, N ovvero numero di punti della catena.

Questa probabilità consente di calcolare l'Entropia Configurazionale, cioè il valore dell'entropia associata ad ogni configurazione media r, N

$$S(r) = k_B \ln P(r) = \text{cost.} - \frac{3r^2}{2Na^2} k_B$$

e quindi l'Energia libera:

$$F(r) = -TS(r) = \frac{3k_B T r^2}{2Na^2} + \text{cost.}$$

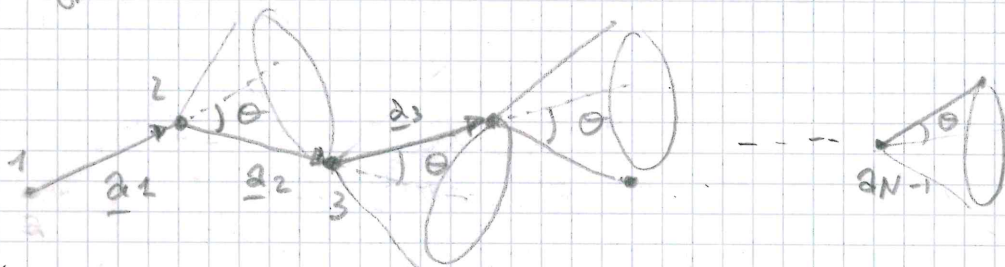
Queste espressioni mostrano come una elongazione della catena polimerica porta un diminuzione di entropia e un aumento di energia libera.

Il polimero quindi si oppone all'allungamento in forma elastica con una forza proporzionale all'allungamento (tipo forza di Hooke). Tuttavia questa forza è di tipo entropico.

Modello a catena con vincolo angolare

Modello KRATKY - POROD

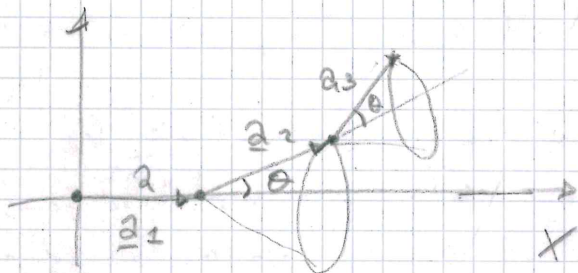
Prendiamo una catena in cui i singoli elementi siano obbligati a formare un angolo θ ; ma restino liberi di ruotare intorno all'asse di prolungamento, cioè:



Cerchiamo di valutare il valore della lunghezza media del polimero, vettore "Eud-to-Eud", considerando che adesso si ha:

$$\langle \sum_{i \neq j} \underline{a}_i \underline{a}_j \rangle \neq 0$$

Prendiamo i primi 3 elementi della catena:



Per gli effetti della media

$$\langle \underline{a}_2 \cdot \underline{a}_1 \rangle = a^2 \cos \theta$$

$$\langle \underline{a}_3 \cdot \underline{a}_1 \rangle = a^2 \cos^2 \theta$$

⋮

Si può dimostrare che in generale vale:

$$\langle \underline{a}_{i+k} \cdot \underline{a}_i \rangle = a^2 \cos^k \theta$$

Poiché $\cos \theta < 1$ la correlazione tra elementi più lontani nella catena diventa rapidamente nulla. Si può riscrivere queste correlazioni calcolando la statistica delle orientazioni come

$$\langle \underline{a}_{i+k} \cdot \underline{a}_i \rangle = a^2 e^{-\left(k \frac{a}{a_p}\right)}$$

dove a_p è la lunghezza di persistenza, ovvero la distanza che definisce il decadimento delle correlazioni angolari.

questa distanza è collegata al valore di restrizione angolare θ

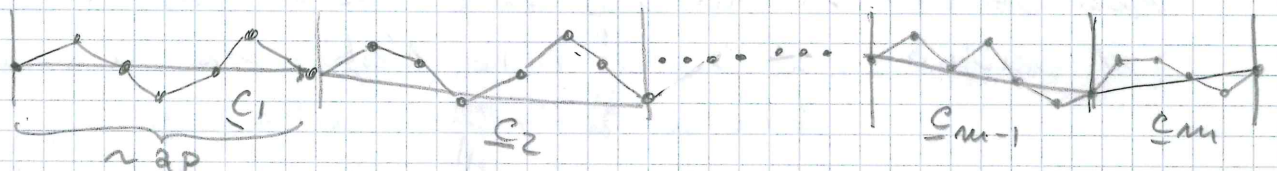
$$-\frac{a}{a_p} = \ln(\cos\theta) = \ln(1+x) \approx x - \frac{x^2}{2} \approx \cos\theta - 1$$

$x = \cos\theta - 1$

per $\theta \approx 0$ possiamo sviluppare $\cos\theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$

$$+\frac{a}{a_p} \approx \frac{\theta^2}{2} \rightarrow a_p \approx \frac{2a}{\theta^2}$$

Questa decadenza ci suggerisce di applicare un processo di Coarse-graining che ci fa recuperare il risultato trovato nel caso della catena libera.



Suddividiamo la catena in sottogruppi che si estendono su m lunette dell'ordine di a_p . Siano c_i i vettori end-to-end che individuano le sovrainità. Per costruzione le correlazioni tra $\langle c_i \cdot c_j \rangle$ con $i \neq j$ sono nulle per cui la catena di vettori c_i torna ad essere equivalente ad una catena libera, quindi il vettore completo r è tale che:

$$\langle r^2 \rangle = m \langle c^2 \rangle \quad \text{dove} \quad m = \frac{N}{g}$$

\swarrow numero totale di unità
 \searrow numero di sovrainità

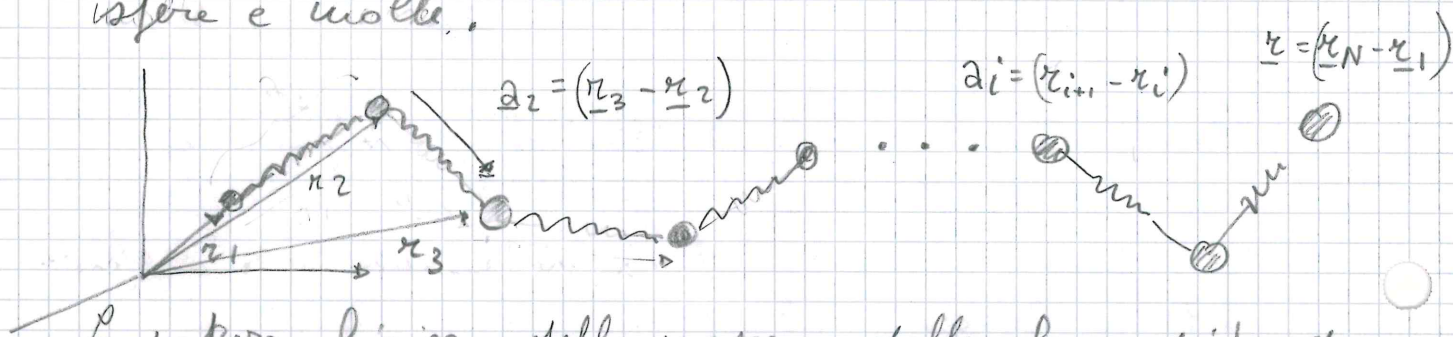
$$= \frac{N}{g} \langle c^2 \rangle = N b^2$$

Si trova quindi che il processo di coarse-graining mostra che l'estensione media del polimero è di nuovo proporzionale a \sqrt{N} , la differenza sta nella scala di grandezza che viene rinormalizzata al valore b rispetto ad a come avviene nel caso della catena libera.

"Gaussian Coil"

Come abbiamo visto il modello a catena libera può rappresentare le strutture polimeriche in generale supponendo di studiare le proprietà generali e macroscopiche del sistema.

Una generalizzazione di questo modello è rappresentato dal Gaussian Coil, ovvero da una catena di sfere e molle.



La natura fisica delle masse e delle sfere dipende dall'obiettivo del modello che vogliamo costruire (ad esempio: • le molle sono l'espressione di una

- forza di richiamo entropico
- le sfere hanno massa m e sono soggette a forze stocastiche di tipo Browniano e di tipo viscoso)

Il trattamento statistico che descrive la geometria del polimero resta comune e definito dalla distribuzione Gaussiana dei vettori end-to-end. Ponendo $\underline{r}_{ij} = (\underline{r}_i - \underline{r}_j)$ avremo che

$$P(\underline{r}_{ij}) = \left[\frac{3\pi}{3} \langle r_{ij}^2 \rangle \right]^{-\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{3}{2} \frac{r_{ij}^2}{\langle r_{ij}^2 \rangle} \right)}$$

dove $\langle r_{ij}^2 \rangle = a^2 n$ essendo $n = |i - j|$

dove $n \gg 1$ per motivi di statistica.

Questa funzione di distribuzione è utile per calcolare alcune osservabili fisiche che devono essere necessariamente mediate nell'insieme statistico.

Raggio di girazione

Introduciamo una grandezza fisica utile per la caratterizzazione dei polimeri che è direttamente collegata a quelle geometriche fin qui trattate.

Si definisce:

$$R_G^2 = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N m_i (\underline{r}_i - \underline{R}_{cm})^2 \right\rangle}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

dove \underline{R} individua il centro di massa del polimero, m_i e \underline{r}_i le masse e posizioni, rispettivamente, di ogni unità di segmento polimerico.

Supponendo $m_i = m$ allora

$$R_G^2 = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N (\underline{r}_i - \underline{R}_{cm})^2 \right\rangle}{N}$$

poiché per definizione $\underline{R}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \underline{r}_i}{\sum_{i=1}^N m_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \underline{r}_i$

$$\begin{aligned} R_G^2 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\underline{r}_i^2 - 2\underline{r}_i \cdot \underline{R}_{cm} + \underline{R}_{cm}^2) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\underline{r}_i^2 - 2\underline{r}_i \cdot \sum_{m=1}^N \underline{r}_m + \frac{1}{N^2} \sum_{j,k=1}^N \underline{r}_j \cdot \underline{r}_k) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{r}_i^2 - \frac{2}{N} \sum_{i,m=1}^N \underline{r}_i \cdot \underline{r}_m + \left(\frac{\sum_{i=1}^N 1}{N} \right) \frac{1}{N} \sum_{j,k=1}^N \underline{r}_j \cdot \underline{r}_k \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{j,k=1}^N \left\langle (\underline{r}_j - \underline{r}_k)^2 \right\rangle \end{aligned}$$

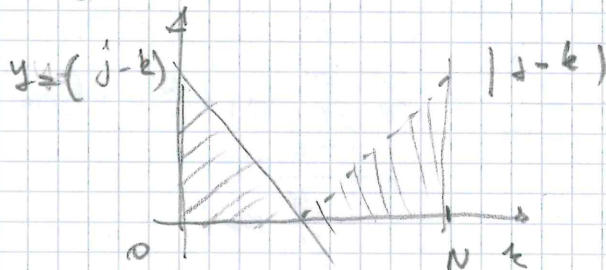
una poiché per un Gaussian coil

$$\left\langle \underline{r}_{jk}^2 \right\rangle = \left\langle (\underline{r}_j - \underline{r}_k)^2 \right\rangle = a^2 |j-k|$$

$$R_G^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N |j-k| a^2 =$$

per risolvere conviene passare al continuo.

$$\begin{aligned} R_G^2 &= \frac{1}{2N^2} \int_0^N dj \int_0^N dk |j-k| a^2 = \\ &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dj \int_0^j dk (j-k) a^2 = \frac{N a^2}{6} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \end{aligned}$$



Testi per approfondimento

Doi & Sec - Introduction to Polymer Physics
OXFORD PRESS 1996

Doi & Edwards - The Theory of Polymer Dynamics
Oxford Press 1986