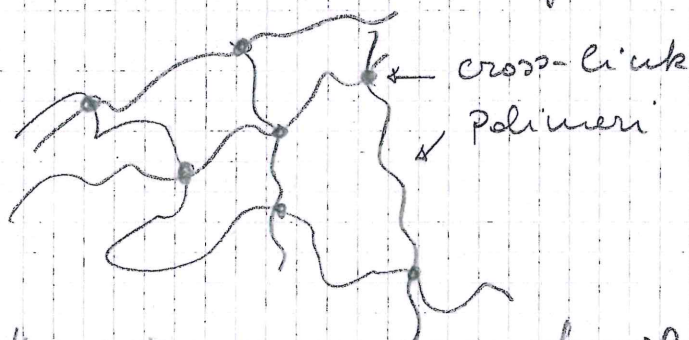


Vediamo adesso come le proprietà elastiche di un sistema polimerico sono determinate dall'entropia configurazionale definita in precedenza.

In particolare vediamo il modello per valutare l'"Elasticità delle GOMME", (Rubber Elasticity)

Definiamo in generale una gomma un sistema polimerico in cui le molecole sono collegate in sistema reticolato tramite legami incrociati (Cross-link).

Gomma



Questi sistemi rappresentano un caso specifico dei sistemi "GEL CHIMICI", dove i cross-link sono dei legami chimici veri e propri che si producono tra le molecole costitutive.

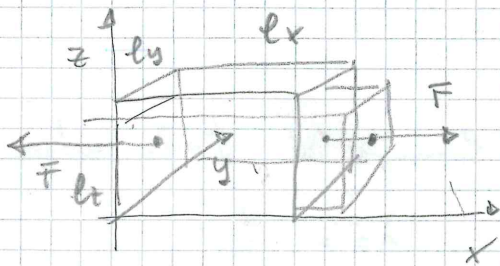
Un esempio notevole di questo tipo di materiale è rappresentato dalla GOMME Naturali e più in generale dallo sostanza Elastomeride. Si tratta di molecole di tipo polimerico che vengono "reticolate", tramite processi chimici, detti "vulcanizzazione".

Questi materiali presentano proprietà meccaniche molto interessanti poiché pur avendo una struttura/forma ben definita e stabile, ovvero non fluiscono come i liquidi, sono facilmente deformabili.

Tuttavia in assenza di sollecitazioni riprendono la struttura iniziale determinata dai nodi di interconnessione molecolare.

Questi materiali presentano moduli elastici molto piccoli ma sono sostanzialmente incompressibili. Inoltre le deformazioni avvengono in maniera uniforme nel materiale ("affine deformation")

Prendiamo un materiale polimerico e deformiamo la sua struttura. Avremo un cambiamento delle dimensioni del materiale

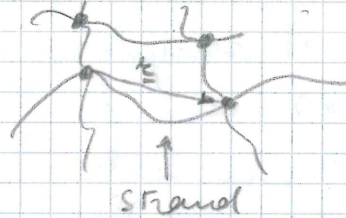


$$l_x, l_y, l_z$$

$$\lambda_x l_x, \lambda_y l_y, \lambda_z l_z$$

Supponendo che la deformazione si propaga uniformemente avremo $(x, y, z) \rightarrow (\lambda_x x, \lambda_y y, \lambda_z z)$; quindi ogni lunghezza $r_0^2 = x^2 + y^2 + z^2$ diviene $r_1^2 = \lambda_x^2 x^2 + \lambda_y^2 y^2 + \lambda_z^2 z^2$

Consideriamo adesso le lunghezze End-to-End dei segmenti di polimeri individuati dai nodi (strand)



e calcoliamo l'entropia configurazionale calcolata sulla base della teoria Gaussiana delle catene polimeriche.

$$S(r_1) = k_B \ln P(r_1) = -\frac{3}{2} k_B \frac{r_1^2}{N a^2} + \text{cost}$$

dove r_1 è la lunghezza (End-to-End) del segmento polimerico. Quando si deforma il materiale si produce una variazione della struttura e quindi dell'Entropia Configurazionale.

$$\Delta S = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{N a^2} [(\lambda_x^2 - 1)x^2 + (\lambda_y^2 - 1)y^2 + (\lambda_z^2 - 1)z^2]$$

Sapendo che $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{N a^2}{3}$, possiamo esprimere la variazione di entropia per unità di volume

$$\text{come } \Delta S_{\text{vol}} = -M \langle \Delta S \rangle = -M \frac{k_B}{2} [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3]$$

dove M è il numero di segmenti nell'unità di volume.

Se possiamo il materiale incompressibile, il volume prima e dopo la deformazione non cambia:

$$e_x e_y e_z = \lambda_x \lambda_y \lambda_z e_x e_y e_z$$

quindi

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$$

Se imponiamo una forza lungo x tale che

$$\lambda_x = \lambda \quad \text{allora} \quad \lambda_y = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{e} \quad \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

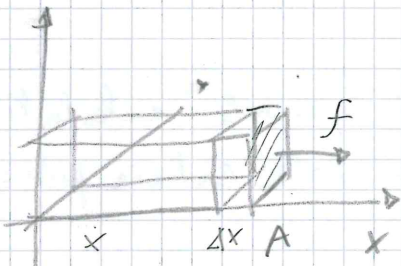
ovvero:

$$\Delta S_{\text{vol}} = -n \frac{k}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

e quindi

$$\Delta F_{\text{vol}} = + \frac{n k T}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

Applichiamo questo risultato nella teoria elastica. Prendiamo il semplice allungamento del materiale nella direzione x .



Avevamo visto che il modulo elastico nel caso armonico era tale che:

$$\sigma = \frac{f}{A} ; \quad \epsilon = \frac{\Delta x}{x}$$

$$\sigma = E \epsilon \quad \begin{array}{l} E \text{ modulo} \\ \text{di Young} \\ E \approx \frac{k}{a} \end{array}$$

Nel caso specifico abbiamo

$$\epsilon = \frac{\Delta e_x}{e_x} = \frac{\lambda e_x - e_x}{e_x} = \lambda - 1 ; \quad \lambda = 1 + \epsilon$$

La forza f di può calcolare dall'energia libera e si trova che

$$\sigma = \frac{d}{d\epsilon} F = n k T \left[(1 + \epsilon) - \frac{1}{(1 + \epsilon)^2} \right]$$

quindi la relazione non è Hookeiana, e diventa per $\epsilon \ll 1$

$$\sigma \propto n k T \epsilon$$

$$\left[(1+x)^{-2} \approx 1 - 2x + \dots \right]$$

Quindi il modulo elastico

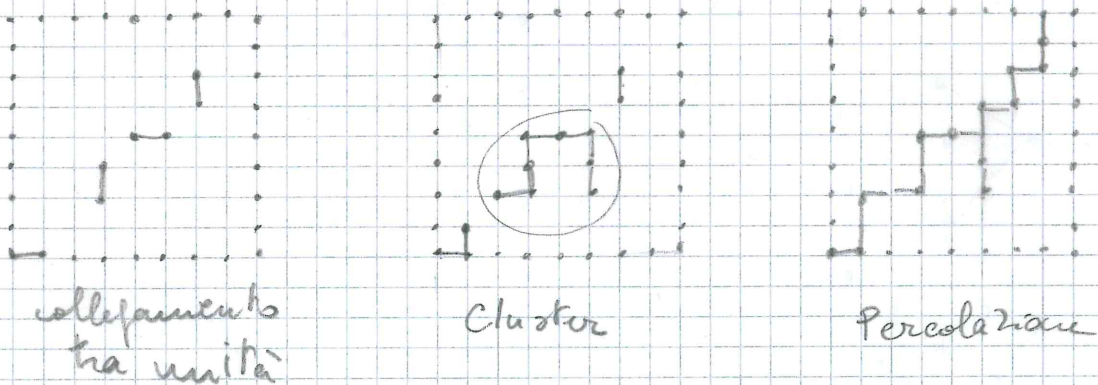
$$G \approx n kT$$

Si trova che è indipendente dalla natura del polimero, dipende dalla densità n e dalla temperatura, diversamente dal modello armonico per il modulo di Young che dipendeva da k costante determinata dal potenziale interatomico e da a la distanza interatomica.

Transizioni di fase Gel e fenomeni di percolazione

Come abbiamo introdotto la gelazione è un processo che si basa sull'aumento dei legami tra molecole diverse: inizialmente poche molecole sono collegate a formare aggregati locali (cluster), quindi la maggioranza delle molecole partecipa ad una rete macroscopica (network) che si estende nel materiale nel suo complesso. Quando questo avviene si ha la transizione al gel.

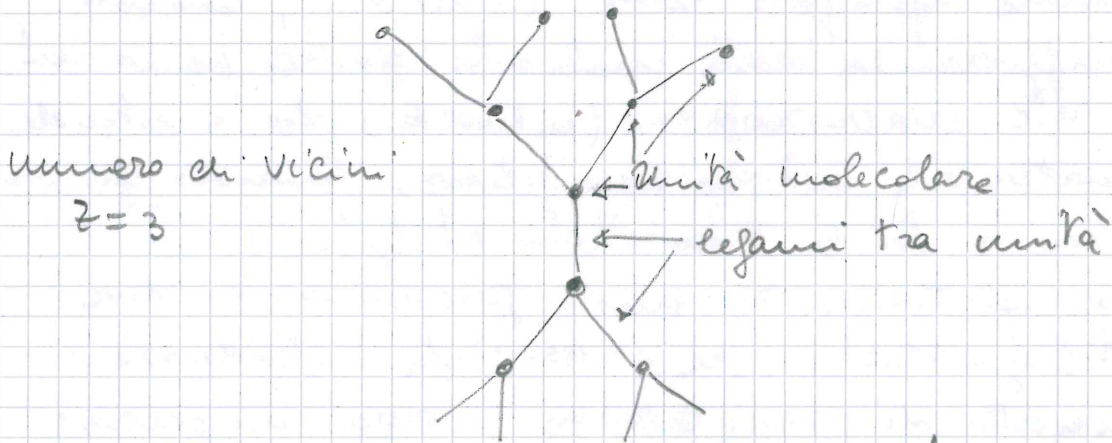
La prima teoria di questo fenomeno si deve a Flory - Stockmayer (~1950) che introdussero il concetto di percolazione, ovvero un processo lento che evolve per step microscopici tra unità singole ma produce infine un fenomeno collettivo che si estende su molte unità, praticamente infinite.



- Il concetto e le teorie di percolazione trovano applicazioni in molti settori, alcuni esempi:
- Processi di diffusione e trasporto in sistemi disordinati:
 - propagazione di eventi epidemici (Policina)
 - " di liquidi in mezzi porosi (materiali)
 - " di elettroni in reti conduttive
 - Processi di formazione di reti
 - crescita dei network molecolari, gelazione
 - " di polimeri/strutture branched,

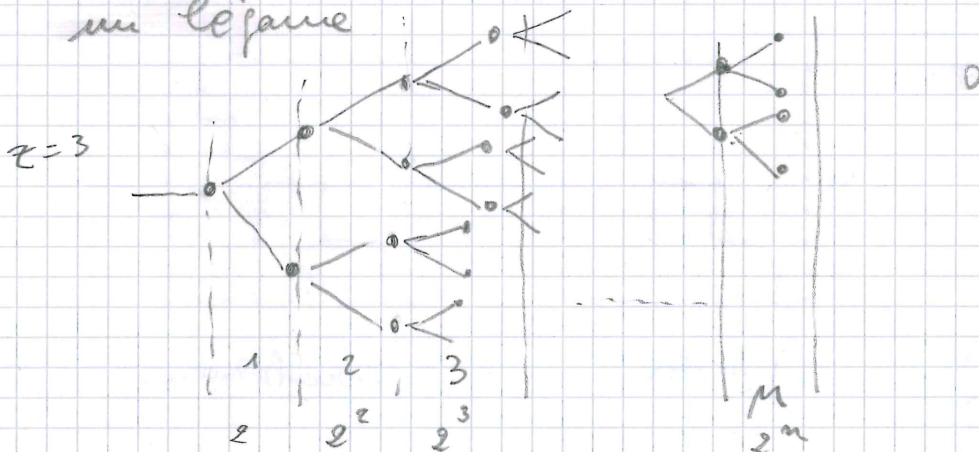
Vediamo adesso la teoria statistica introdotta da Flory

Rappresentiamo il materiale tramite uno schema molto semplificato detto Cayley tree o Bethe lattice:



La teoria calcola alcuni parametri chiave che definiscono la crescita del network.

Partiamo di iniziare la formazione da una unità e definiamo come f la probabilità che si formi un legame



Ogni unità n leggerà a $f(z-1)$ altre unità. Il cluster alla n step presenta N legami pari a

$$N \sim [f(z-1)]^n$$

Si distinguono due casi:

$$f(z-1) < 1 \quad \text{allora} \quad N \rightarrow 0 \quad \text{per} \quad n \rightarrow \infty$$

$$f(z-1) > 1 \quad \text{allora} \quad N \rightarrow \infty \quad \text{per} \quad n \rightarrow \infty$$

Si individua un valore critico per f ;

$$f_c = \frac{1}{z-1} \quad \text{detto SOGLIA DI PERCOLAZIONE}$$

Per $f < f_c$ la crescita della rete si arresta e quindi si formano dei cluster,

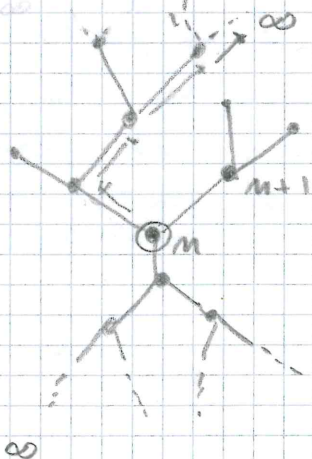
Per $f > f_c$ la crescita della rete procede creando un unico sistema dove moltissime unità partecipano alla rete stessa.

La soglia f_c corrisponde a variazioni delle proprietà macroscopiche, ad esempio per $f < f_c$ il sistema presenta caratteristiche di un liquido viscoso mentre per $f > f_c$ diviene un gel, quindi con proprietà elastiche.

Come si vede f rappresenta la variabile fisica che guida la transizione percolativa, analoga alla temperatura nelle transizioni di fase usuali. In realtà la probabilità di legame, f , è sicuramente collegata a uno o più parametri finiti, anche alla temperatura stessa.

Vediamo adesso altre variabili che possono rappresentare una "specie di parametro d'ordine", connesse alla transizione di gelazione.

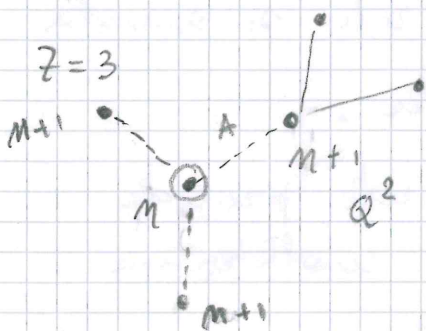
sempre utilizzando lo schema del reticolo Bethe



Chiamiamo P la probabilità che un sito sia connesso all' ∞

e Q la probabilità che un ramo si formi prima di arrestare all' ∞

Quindi la probabilità che dal sito $m+1$ partano rami non connessi all'∞, ovvero limitati, è Q^{z-1} ; inoltre la probabilità che un sito n legghi ad un primo vicino ma il ramo sia limitato è fQ^{z-1} .



Quindi la probabilità che il ramo A uscente da m sia limitato, Q , è dovuta alla mancata connessione, $1-f$, oppure che sia connesso ad un sito $m+1$ ma i rami siano limitati, fQ^{z-1} .

ovvero: $Q = (1-f) + fQ^{z-1} \xrightarrow{z=3} Q = (1-f) + fQ^2$

Questa formula ricorrenza si risolve facilmente per $z=3$, le soluzioni sono:

$$Q = 1 ; Q = \frac{1-f}{f}$$

quindi abbiamo calcolato Q in funzione di f

Vediamo come possiamo collegare Q e P .

Partiamo dal sito m e prendiamo $z=3$.

La probabilità che dal sito non ci siano connessioni all'∞ è: Q^3 ; quindi fQ^3 che si connetta ma a rami limitati. Questa probabilità è pari anche a $f-P$, cioè alla probabilità di connettersi a $m+1$ ridotta della probabilità di connessione all'∞. Cioè:

$$(f-P) = fQ^3$$

ovvero

$$\frac{P}{f} = 1 - Q^3$$

dove $\frac{P}{f}$ è la frazione di connessioni che producono un percorso percolativo fra tutte quelle che avvengono.

Ricordando le due soluzioni di Q

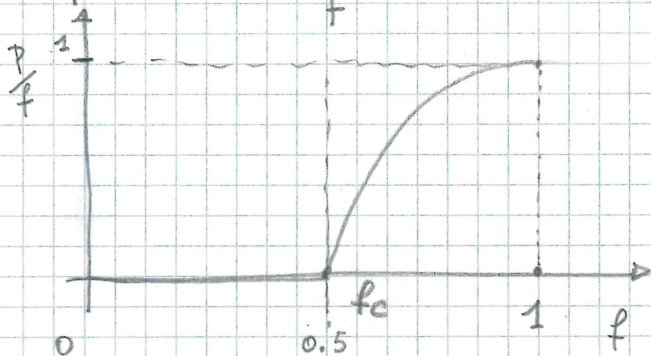
$$Q = 1$$

$$\frac{P}{f} = 0 \quad \text{che è valida per } f < f_c$$

$$Q = \frac{1-f}{f}$$

$$\frac{P}{f} = 1 - \left(\frac{1-f}{f}\right)^3 \quad \text{" " } f > f_c$$

grafico di $\frac{P}{f}$ è:



$$f_c = \frac{1}{z-1} \quad \text{per } z=3$$

$$f_c = \frac{1}{2}$$

Si vede quindi che $\frac{P}{f}$ rappresenta una "specie" di parametro d'ordine che è guidato da f . In realtà in questa transizione non esistono due fasi.

Caratterizzate da ordini molecolari diversi, ma entrambe le fasi sono disordinate se pur caratterizzate da reti di connessioni diverse.

Se sviluppiamo la funzione $\frac{P}{f}$ intorno a $f \geq f_c$

$$\frac{P}{f} \propto (f - f_c)$$

oppure si può calcolare la dimensione media, S , dei cluster che esistono per $f \leq f_c$, trovando:

$$S \propto \frac{1}{(f - f_c)}$$

Si trova quindi delle leggi di potenza che regolano le variazioni dei parametri in prossimità della transizione percolativa. Queste leggi di potenza, anche se con esponenti diversi da 1, sono state trovate in gel da misure sperimentali confermando la natura di transizione e omogeneità dei processi di gelazione, ed inoltre la adeguatezza della teoria percolativa di queste transizioni.

