

Anno Accademico 2016/2017

David Gustin

Mark Colbassi

Enrico Lepre

Andrea Anastasio

David Contus

Walter Pitacco

Chimica delle Macromolecole

Introduzione ai polimeri

Breve introduzione alla caratterizzazione, polimerizzazione e alle proprietà dei polimeri.

1.1 Introduzione

Per **macromolecola** si intende una molecola di dimensioni molto grandi e alti pesi molecolari. Esempi di macromolecole in natura sono la clorofilla o la cellulosa. Tra le macromolecole si individua una classe di composti detti “polimeri” che presentano particolari caratteristiche.

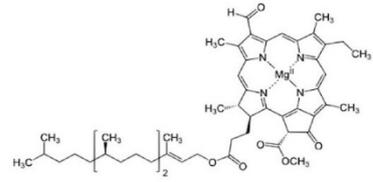


Figura 1: Struttura clorofilla

Il termine **polimero** descrive composti molecolari di grandi dimensioni costituiti da **unità ripetitive** legate a formare lunghe catene. Tali unità ripetitive sono a loro volta formate da uno o più **monomeri**, molecole di piccole dimensioni in grado di reagire per dare legami covalenti.

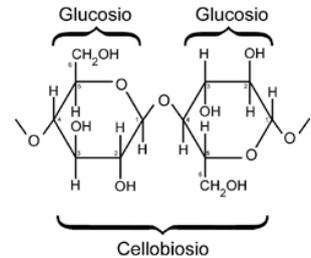


Figura 2: Struttura cellulosa

In natura sono numerosi gli esempi di polimeri e il loro uso è comune da millenni (seta, gomma naturale, etc.). Solo nell'ultimo secolo la tecnologia è riuscita a **riprodurre** materiali polimerici di interesse industriale. Questo è dovuto alla necessità di un certo ordine nella ripetizione dei monomeri che per polimeri naturali è ottenuto attraverso enzimi nei processi biologici, mentre a livello sintetico è necessario l'uso di particolari catalizzatori (inizialmente metallici).

1.2 Caratterizzazione dei polimeri

I polimeri vengono rappresentati graficamente indicando l'unità ripetitiva tra due parentesi con pedice il numero n di ripetizioni.

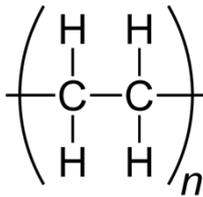


Figura 4: Rappresentazione polietilene

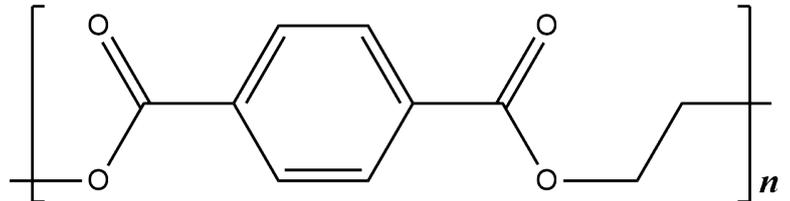


Figura 3: Rappresentazione polietilentereftalato

Tale numero di ripetizioni n non coincide sempre con il numero di monomeri, esistono polimeri costruiti attraverso monomeri diversi. Si introduce quindi il **grado di polimerizzazione (X)** come il numero di monomeri totale che costituisce il polimero.

Esempio: Il nylon 6,6 è un polimero la cui unità ripetitiva è composta da due monomeri quindi il grado di polimerizzazione per tale macromolecola è $X=2n$.

Si parla di **Omopolimeri** quando la catena deriva dalla polimerizzazione di monomeri uguali tra loro o che devono concatenarsi in sequenze obbligate. Sono **Copolimeri** invece le catene ottenute da due o più monomeri diversi o reagenti che si concatenano in sequenze non obbligatorie.

Un'altra caratteristica importante è la **funzionalità** del monomero: numero di legami che l'unità monomerica può formare. Questo influisce sulla struttura del polimero che si viene a formare:

Omopolimeri possono essere lineari, ramificati o reticolati.

Copolimeri possono essere statistici, a blocchi o ad innesto.

Ci si richiama alla descrizione delle proprietà strutturali.

1.3 Classi di polimeri

A seconda del tipo di funzionalità del polimero vengono individuate diverse classi in cui questi possono essere classificati. Queste si differiscono oltre che per caratteristiche anche per il tipo di polimerizzazione attraverso la quale vengono prodotti.

Seguono alcuni esempi di queste classi.

Sono detti **vinilici** i polimeri derivanti dalla polimerizzazione di monomeri contenenti un doppio legame. Durante la polimerizzazione tale legame si apre in modo che i singoli monomeri si leghino formando un'intera catena. Sono polimeri vinilici: polietilene (PE); polipropilene (PP); polivinil cloruro (PVC); Politetrafluoroetilene (PTFE, teflon).

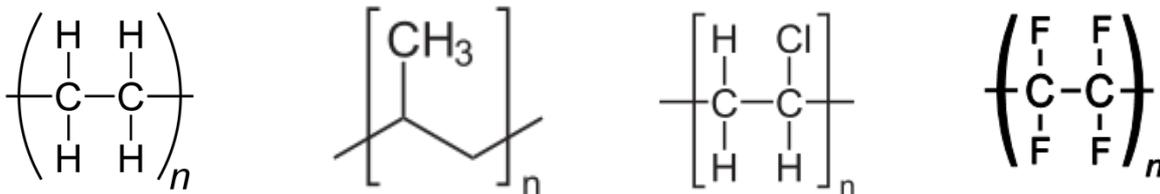


Figura5: Esempi di polimeri vinilici. In ordine: PE, PP, PVC, PTFE.

Sono dette **poliammidi** i polimeri ottenuti attraverso la reazione tra un'ammina e un acido carbossilico. Tale reazione forma un legame ammidico estremamente forte. Sono esempi: poliammide 6; poliammide 6,6; Kevlar.

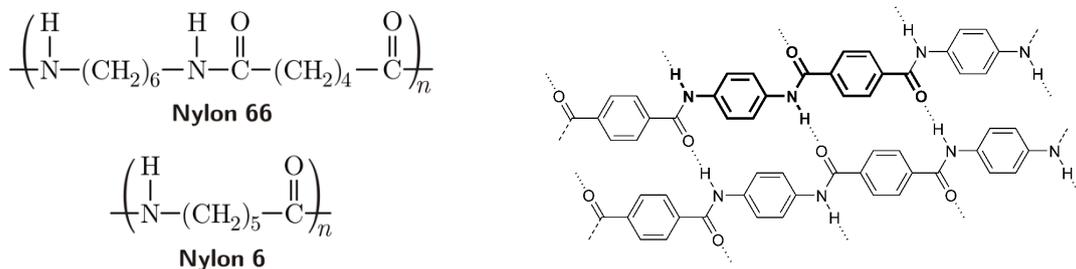


Figura6: Esempi di poliammidi. A sinistra la struttura del nylon, a destra la struttura del kevlar.

1.4 Tipi di polimerizzazione

I polimeri si possono classificare, a seconda dei processi utilizzati per ottenerli, in:

- **Polimeri di policondensazione:** ottenuti mediante reazioni di condensazione che implicano l'eliminazione di molecole piccole. Es. Polietilentereftalato, PET
- **Polimeri di poliaddizione:** ottenuti per concatenamento di monomeri insaturi o monomeri ad anello. In quanto derivano dall'addizione di un unico tipo di monomero ne segue che la unità monomerica coincide con l'unità ripetitiva. Es. Polimetilmetacrilato

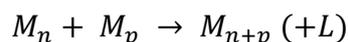
Questa classificazione, che data al 1929, oggi non è più adeguata, in quanto si è visto che certi polimeri, ad esempio la poliammide 6, possono essere sia policondensati (in questo caso derivante dall'acido ϵ -amminocapronico, mediante una reazione che comporta l'eliminazione di una molecola d'acqua) che polimeri di addizione (ovvero il caso in cui la poliammide 6 viene ottenuta per apertura dell'anello del ϵ -caprolattame.), a seconda della tecnologia impiegata nel processo di sintesi.

Si ricorre quindi alla classificazione dei processi di polimerizzazione in base al metodo di accrescimento e formazione della catena polimerica, distinguibili nel seguente modo:

- **Polimerizzazione a stadi:**

Procede attraverso la formazione di oligomeri (a partire dal monomero), che possono crescere addizionandosi al monomero o combinandosi tra di loro. Ciò implica una rapida scomparsa del monomero, una forte presenza di oligomeri di diversa lunghezze e una massa molecolare che continua a crescere nel tempo. La reazione si arresta quando la viscosità del sistema ha raggiunto valori elevati a causa degli alti pesi molecolari.

Si può schematizzare come una reazione del tipo:



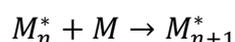
Dove L indica la presenza di specie a bassa massa molecolare.

Alla fine della reazione il sistema sarà costituito da un insieme di catene polimeriche aventi tutte lunghezze differenti perché  di reazione ancora presenti al termine del processo di polimerizzazione differiscono da catena a catena (in quanto derivanti da combinazioni di oligomeri di diversa lunghezza tra di loro, addizione di monomeri ad oligomeri già formati, ecc..)

- **Polimerizzazione a catena:**

Consiste nell'attivazione di un'unità monomerica, seguita da una rapida addizione di altri monomeri. Il processo di propagazione viene portato a termine attraverso la disattivazione della catena in crescita, il che rende la macromolecola incapace di reagire ulteriormente con il monomero. L'ambiente di reazione contiene sempre una certa quantità di monomero non reagito, il che favorisce la sintesi di una catena ad alta massa molecolare in tempi molto brevi ma non la scomparsa del monomero, che richiede invece tempi più lunghi.

La reazione si può schematizzare nel seguente modo:



La catena va ad accrescersi per reazione con monomeri non reagiti presenti nell'ambiente di reazione, si ha che sin dall'inizio si ottengono pesi molecolari elevati, però all'aumentare della quantità di monomero che ha reagito (grado di conversione) non aumenta il grado di polimerizzazione (numero di unità di ripetizione presenti nella catena) bensì il numero di catene che si formano. Di conseguenza il procedere della reazione (tempi più lunghi) influisce sulla resa del polimero, ma non sulla massa molecolare.

Il processo consiste in tre stadi: **inizio**, **propagazione** e **terminazione**.

Fase di inizio: consiste nella formazione del centro attivo (ovvero l'attivazione di una molecola di monomero per via termica, fotochimica) per esempio con un iniziatore che forma radicali che vengono trasferiti al primo monomero.

Fase di propagazione: in seguito all'addizione di altri monomeri a quello attivato si ottiene un radicale di catena che continua ad aggiungere monomeri.

Fase di terminazione: Arresta la crescita della catena, disattivandola.

Esistono diversi meccanismi di terminazione, i più comuni sono:

Trasferimento dell'attivazione - che viene trasferito dalla catena in accrescimento ad una specie non attiva quale il monomero, il solvente o il polimero stesso.

Disproporzionamento - comporta la combinazione di due radicali di catena. La probabilità che ciò avvenga dipende dal tempo di reazione.

Il **centro di attivazione** permane su una singola molecola durante tutto il processo di polimerizzazione, e può essere un radicale, un carbocatione oppure un carbanione. In base al tipo di centro di attivazione possiamo classificare le polimerizzazioni a catena in **radicaliche** e **ioniche** (**anioniche** e **cationiche**).

A questo punto è utile introdurre il **grado medio numerico di polimerizzazione**, che si calcola nel seguente modo:

$$\langle x_n \rangle = \frac{N_0}{N}$$

ovvero corrisponde al rapporto tra il numero di monomeri presenti all'inizio e quelli presenti alla fine del processo.

Esprimendo **N** in funzione della conversione frazionaria **p** si ottiene l'equazione di **Carothers**:

$$\langle x_n \rangle = \frac{N_0}{N_0(1-p)} = \frac{1}{(1-p)}$$

La massa molecolare del polimero dipenderà dalle condizioni di reazione

- nella **polimerizzazione a stadi** è necessaria una conversione frazionaria (**p**) alta per ottenere un grado di polimerizzazione alto (quando **p** tende ad uno, il grado medio numerico di polimerizzazione tende a valori elevati).

- nella **polimerizzazione a catena** la massa molecolare diminuisce all'aumentare della temperatura, rendendo più probabile il processo di terminazione. Bisogna quindi controllare attentamente le condizioni di reazione.

A causa dei problemi legati ai processi di terminazione nelle polimerizzazioni radicaliche, durante gli anni '80 sono state introdotte nuove tecniche che forniscono un carattere 'vivente' riducendo l'effetto negativo dovuto alla terminazione, permettendo di avere maggior controllo del grado di polimerizzazione, del peso molecolare e della topologia del polimero.

Gli obiettivi della polimerizzazione radicalica 'vivente' sono i seguenti:

- Aumentare il tempo di vita di un radicale in crescita (*da meno di 1s a più di 1h*) con reazioni molto più lenti, quindi più facilmente controllabili
- Permettere una reazione (R_i) di iniziazione quantitativa (*da $R_i \ll R_p$ a $R_i \approx R_p$*) dove i indica l'iniziazione e p la propagazione
- Minimizzare le reazioni di terminazione

Vantaggi:

- Possibilità di polimerizzare una vasta gamma di monomeri (stirene, acrilonitrile, dieni, monomeri vinilici)
- Tolleranza verso monomeri e solventi non perfettamente puri
- Compatibilità con le condizioni «industriali» (emulsioni, sospensioni, soluzioni)
- Semplicità e basso costo

Svantaggi:

Causati dall'elevata reattività del radicale che deve propagarsi e dalla presenza di reazioni di trasferimento o di terminazione.

- Severi limiti a controllare il peso molecolare, polidispersità e composizione di co-polimeri
- Difficoltà a controllare l'architettura molecolare
- Limitazione nell'introdurre terminali con specifiche funzionalità reattive

Per carattere 'vivente' si intende la mancanza di trasferimento o di terminazione di catena. Si punta quindi ad attivare il maggior numero possibile di catene all'inizio del processo e farle crescere con velocità simili, ovvero avere un inizio molto rapido rispetto alla terminazione, il che significa:

- una distribuzione di pesi molecolari minore;
- poter utilizzare le macromolecole ottenute per la costruzione di copolimeri a blocchi controllata per semplice aggiunta di un nuovo monomero.

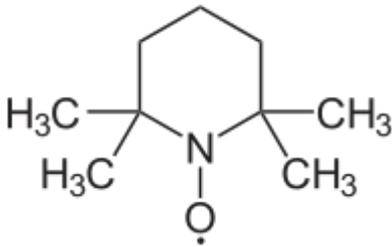
Per ottenere la presenza di catene 'viventi' si utilizza un'elevata quantità di iniziatore in modo da ottenere più catene iniziali, abbassando però il numero di catene in accrescimento. Ciò ha come conseguenze negative la diminuzione della velocità di polimerizzazione e ottenimento di bassi pesi molecolari. Inoltre non vengono eliminate le reazioni di terminazione (che sono irreversibili).

Per ovviare a questi problemi si aggiungono dei reagenti detti '**controllori**' (X), capaci di disattivare '**reversibilmente**' il radicale in accrescimento, portando la maggior parte di catene in uno **stato dormiente** o **cappato**, proteggendo il radicale dal reagire in processi di terminazione. In questo modo si può controllare la massa molecolare.

Le catene **dormienti** possono venire risvegliate in qualsiasi momento, basta che ci sia la presenza di altro monomero - in questo modo si riprende la polimerizzazione. Se viene aggiunto lo stesso monomero si avrà l'aumento del peso molecolare, se viene aggiunto un monomero diverso si ottiene un **copolimero a blocchi**. Altre varietà di polimeri viventi includono i **copolimeri graft** stella.

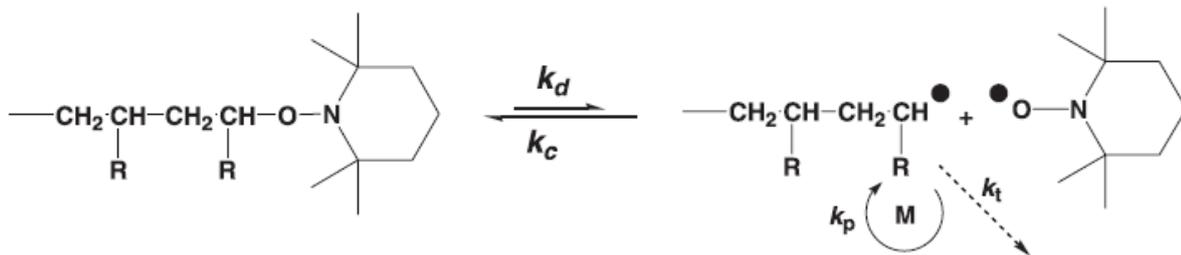
La polimerizzazione procede se, modulando le condizioni di reazione, si raggiunge un equilibrio fra le catene attive e quelle dormienti. Ogni catena cresce in modo intermittente.

Uno dei reagenti controllori utilizzati è il radicale TEMPO:



(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) o un suo derivato.

Lo schema dell'equilibrio è il seguente:



Dove l'aspetto più importante è il rapporto tra le costanti di equilibrio (k dipenderà dalla quantità di monomero reagente e prodotto).

In definitiva:

- Il peso molecolare medio aumenta linearmente con la conversione
- la polidispersità si mantiene a valori molto bassi (< 1,5 e spesso tendenti ad 1) ovvero le catene hanno tutte più o meno della stessa lunghezza
- il massimo del peso molecolare si sposta con il tempo di polimerizzazione con la possibilità di controllarlo spegnendo la reazione a tempi definiti.

2.1 Proprietà dei polimeri: Grado di polimerizzazione

Il grado di polimerizzazione è stato introdotto come il numero di monomeri che costituisce il polimero. La polimerizzazione permette di ottenere con molta difficoltà prodotti con uguale X_n e per questo è necessario parlare di grado di polimerizzazione medio alla fine di un processo:

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_i N_i X_i}{\sum_i N_i}$$

\bar{X}_n : Grado di polimerizzazione medio

X_i : Grado di polimerizzazione di una catena

N_i : Numero di catene con grado di polimerizzazione 

Il grado di polimerizzazione può essere riscritto in funzione della frazione molare:

$$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

$$\bar{X}_n = \sum_i f_i X_i$$

f_i : Frazione molare

Può essere svolto lo stesso calcolo attraverso la frazione in peso: al posto di contare il numero di molecole si considera il loro peso.

$$\bar{X}_w = \sum_i w_i X_i$$

w_i : Frazione in peso

Queste definizioni del grado di polimerizzazione sono utili per determinare la “dispersità” o “indice di polidispersività” del processo che indica quanto varia è la distribuzione dei polimeri con diversi gradi di polimerizzazione.

$$D = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n}$$

Nel caso ideale dove sono state ottenute solo catene con uguale grado di polimerizzazione l'indice di dispersività è uguale a 1.

2.2 Proprietà dei polimeri: massa molecolare

Fondamentale parametro nella caratterizzazione di un polimero è la massa molecolare. Questa definisce quanti monomeri si sono concatenati e permette di avere informazioni su molte proprietà fisiche come le temperature di transizione di fase o proprietà meccaniche come la resistenza alla trazione.

La resistenza alla trazione aumenta all'aumentare della massa molecolare fino un valore asintotico S_∞ secondo la relazione:

$$S = S_\infty - \frac{A}{MM}$$

S: Resistenza alla trazione

S_∞ : Valore massimo della resistenza alla trazione

A: Costante del polimero

MM: Massa molecolare

Nella polimerizzazione è molto difficile ottenere polimeri con uguale massa molecolare, risulta perciò complesso definire la massa molecolare assoluta del polimero finale. Conoscendo quindi la distribuzione delle masse molecolari dei prodotti della polimerizzazione si può ottenere una media che rappresenta una caratteristica del polimero finale. La relazione descritta in precedenza per la resistenza alla trazione ad esempio deve essere riscritta come:

$$S = S_\infty - \frac{A}{\langle MM \rangle}$$

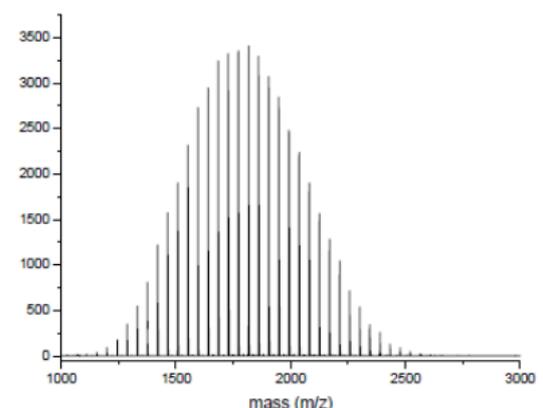
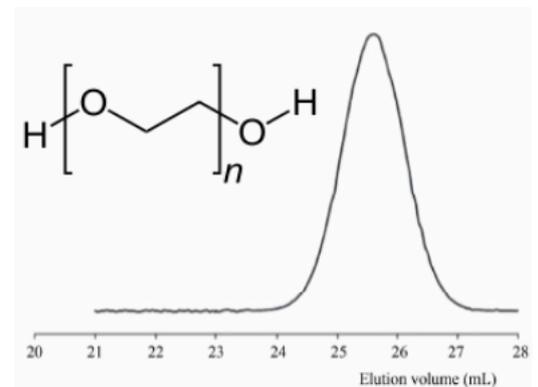
$\langle MM \rangle$: Massa molecolare media

La distribuzione delle masse molecolari è ottenibile attraverso esperimenti di esclusione di volume accoppiati a spettrometri di massa MALDI-TOF.

La misura della massa molecolare risulta facile rispetto alla determinazione del grado di polimerizzazione. Essa viene svolta attraverso proprietà che dipendono solo dal numero di molecole presenti nel sistema come le proprietà colligative, la diffusione della luce o l'ultracentrifugazione. In particolare da queste misure si ottiene una media calcolata attraverso il rapporto tra massa totale e il numero di molecole presenti:

$$\text{Massa totale} = \sum_{i=1}^n N_i M_i \quad \text{Molecole totali} = \sum_{i=1}^n N_i$$

$$\text{Massa molecolare}_{\text{media numerica}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \sum_{i=1}^n f_i M_i$$



Questo risultato è ottenuto ad esempio da misure di pressione osmotica, ma altre proprietà verificano una dipendenza diversa rispetto al solo numero di molecole. Per la diffusione della luce infatti si ottiene una media pesata nella quale il contributo di ciascuna molecola dipende dal peso della molecola stessa. Al posto delle “molecole totali” va quindi inserito un valore pesato rispetto la massa:

$$\text{Massa totale} = \sum_{i=1}^n N_i M_i \quad \text{Molecole totali (pesate rispetto la massa)} = \sum_{i=1}^n N_i M_i$$

$$\text{Massa molecolare}_{\text{media ponderale}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

Il tutto può essere descritto in modo generale attraverso una media ponderale k:

$$\text{Molecole totali (pesate } k \text{ volte rispetto la massa)} = \sum_{i=1}^n N_i M_i^k$$

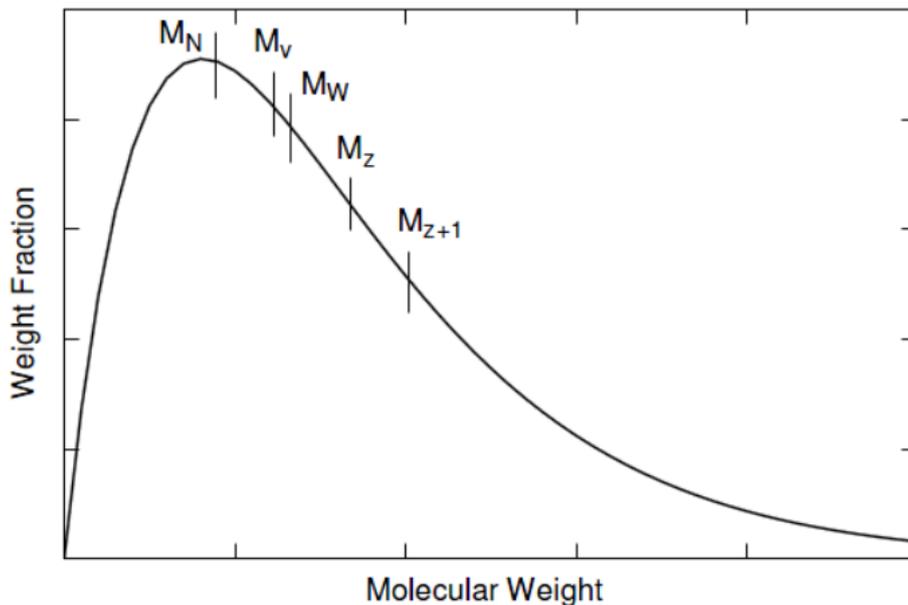
$$\text{Massa molecolare}_{\text{media ponderale } k} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^{k+1}}{\sum_{i=1}^n N_i M_i^k}$$

Ad esempio da esperimenti di ultracentrifugazione il contributo della massa ha un esponente k=3.

L'unico caso in cui la massa molecolare ottenuta non è una media ponderata come quelle descritti sono le prove di viscosimetria.

$$\langle M_v \rangle = \left(\frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Ponendo in grafico il peso molecolare contro la frazione in peso si ottiene il seguente risultato.



Tale curva prende il nome di “distribuzione aspettata” e ci si chiede se la distribuzione ha una forma casuale oppure se è possibile ricondurla a caratteristiche della polimerizzazione. Ciò viene spiegato da Flory attraverso la polimerizzazione di un monomero bifunzionale A-B. In seguito a considerazioni sulla probabilità di trovare o meno un gruppo del monomero reagito e conoscendo il numero di monomeri iniziali, si è in grado di quantificare il numero di polimeri con uguale grado di polimerizzazione ad uno certo stadio della reazione.

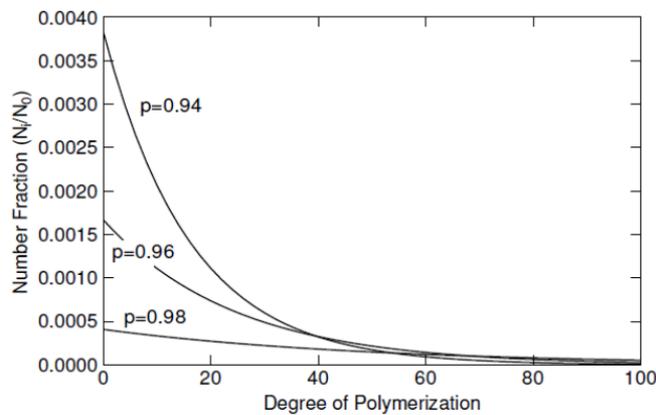
$$N_i = N_0 p^{i-1} (1 - p)^2$$

N_i : Numero di polimeri con grado di pol. i

N_0 : Numero di monomeri iniziali

p : Frazione di gruppi A(o B) che hanno reagito ad un certo stadio della polimerizzazione.

Sebbene la trattazione sia molto semplificata si ottiene una buona previsione di quello che si ottiene realmente

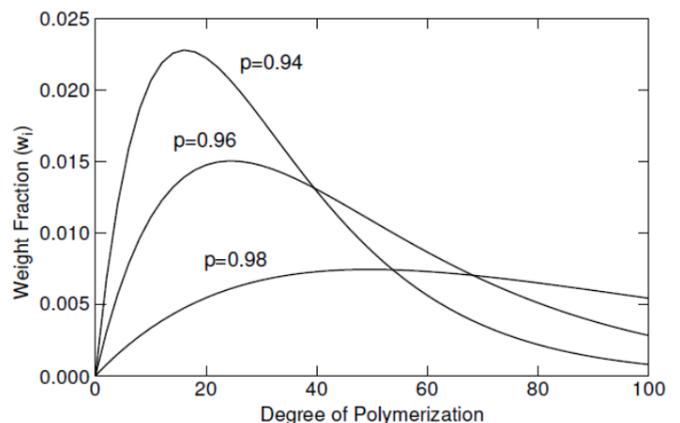


Per ottenere la curva di partenza si deve passare alla frazione in peso secondo la relazione:

$$w_i = \frac{iM_0N_i}{N_0M_0} = \frac{iN_i}{N_0} = ip^{i-1}(1 - p)^2$$

Da considerare è che la reazione è una condensazione quindi in tale descrizione si dovrebbe tener conto anche della massa della molecola di acqua che viene eliminata.

In totale si ottengono le curve riportate in figura. Si noti che sebbene la specie prevalente è il monomero il suo peso è minimo nella media ponderata avendo massa piccola.



2.3 Proprietà strutturali dei polimeri

Le proprietà del materiale finale sono direttamente influenzate dalle proprietà strutturali del polimero. La struttura dei polimeri viene descritta attraverso tre aspetti già introdotti nella descrizione delle molecole organiche:

- **Costituzione:** ordine di disposizione dei legami e degli atomi in una molecola;
- **Configurazione:** disposizione nello spazio dello stesso ordine di legami;
- **Conformazione:** disposizione nello spazio degli atomi ottenibile per rotazione attorno al legame.

La costituzione identifica due classi di polimeri già descritte:

Omopolimeri: lineari, ramificati o reticolati;

Copolimeri: statistici, a blocchi o ad innesto.

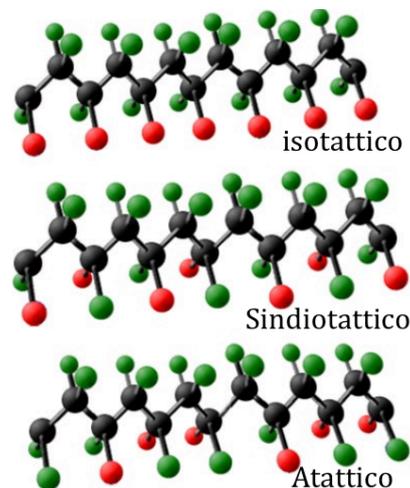
Nella costituzione inoltre è importante considerare il gruppo terminale della catena che risulta essere un'anomalia della struttura ed incide soprattutto a masse molecolari basse.

Diverse configurazioni si hanno invece quando una molecola ha lo stesso tipo di legami, ma con disposizione spaziale diversa. Esempio classico è il doppio legame che può essere individuato in configurazione CIS o TRANS oppure un carbonio chirale che può avere configurazione R o S. Se il polimero può presentarsi con diverse configurazioni è importante pilotare la reazione attraverso catalizzatori in modo da controllare la tatticità della catena ed eliminare il fattore casuale.

I polimeri possono essere caratterizzati per la loro tatticità:

- Polimero isotattico: tutta la catena ha uguale configurazione
- Polimero sindiotattico: la catena verifica un'alternanza delle configurazioni
- Polimero atattico: ordinamento casuale delle configurazioni

La produzione di polimeri con particolare tatticità diede il premio Nobel all'italiano Giulio Natta insieme a Karl Ziegler.



Le diverse conformazioni sono invece ottenute attraverso semplice rotazione attorno all'asse di legame. La possibilità di rotazione di un legame e l'ingombro sterico che si genera determinano l'energia delle diverse conformazioni e vanno ad incidere poi sulla flessibilità della catena polimerica oltre che sui diversi stati in cui può essere ottenuto il polimero:

- Stato amorfo disordinato: il polimero non ha alcun tipo di ordine e si presenta in uno stato vetroso che formalmente è un liquido ad elevata viscosità;
- Stato ordinato (cristallino): il polimero si trova al massimo del suo ordine in uno stato solido che presenta celle elementari e per questo è definibile come cristallo;
- Stato mesomorfo (cristalli liquidi): il polimero non è isotropo e presenta un certo ordine lungo un'unica direzione.

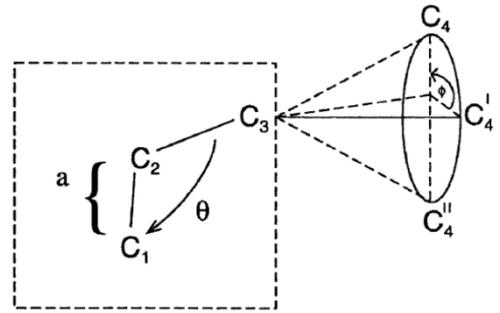
Per definire una conformazione sono necessari n parametri in funzione del numero di atomi e del tipo di legami presenti nel polimero. Una catena di 4 atomi di carbonio è determinata da 3 parametri: lunghezza di legame (a), angolo di rotazione (θ) e angolo di ingombro (Φ). Il numero di parametri n aumenta ovviamente all'aumentare degli atomi di carbonio.

Come già detto le rotazioni sono determinate da termini energetici. All'aumentare della temperatura aumenta l'energia della catena ed aumentano le conformazioni accessibili.

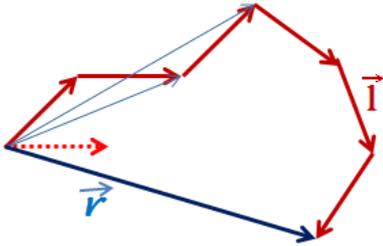
Per molecole di piccole dimensioni a temperature basse si hanno tutti i gradi di libertà congelati e la conformazione è la più stabile. Un aumento della temperatura dà energia sufficiente a superare le diverse barriere energetiche permettendo di trovare le molecole in conformazioni ad energie più elevate. La distribuzione delle conformazioni viene descritta da Boltzmann:

$$p_i = \frac{N_i}{N} = Z^{-1} e^{-E(\varphi)/kT}$$

Per le macromolecole il comportamento è analogo. Serve però sottolineare che la conformazione più stabile non è sempre quella lineare, ma la catena può avere anche andature elicoidali che **in alcuni casi** hanno energie inferiori (polipropilene). Generalmente a temperature molto basse un polimero cristallizza solo se ha un elevato livello di ordine e quindi è possibile ottenere un'unità ripetitiva per il reticolo cristallino. All'aumento di temperatura i vincoli di rotazione vengono via via persi e le diverse conformazioni vengono descritte attraverso l'equazione di Boltzmann. Il numero di possibili conformazioni è molto elevato e la loro determinazione è piuttosto complessa si ricorre quindi un'approssimazione introducendo la "situazione non perturbata". Questa condizione ideale permette di determinare le energie conformazionali non considerando le interazioni a lungo raggio delle varie catene. Generalmente si deve fare una media di questi risultati che andrà a descrivere le diverse proprietà macromolecolari.



3.1 Proprietà macromolecolari



Nel calcolo delle proprietà molecolari è necessario usare una statistica legata alla catena polimerica vista come insieme di vettori consecutivi, in modo da considerare distanze medie tra segmenti di catena.

I monomeri in figura sono rappresentati da segmenti di lunghezza l e le diverse conformazioni sono effettuate ruotando attorno ai legami.

Due proprietà misurabili e utili nella trattazione dei problemi sono la distanza testa-coda e il raggio di girazione.

La **distanza testa** coda è rappresentata dal vettore r che risulta essere la somma vettoriale dei vettori di lunghezza l . Ciò che è d'interesse è il suo modulo (o il suo quadrato):

$$r^2 = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n l_i \cdot l_j$$

che mediato su diverse catene diventa:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \langle l_i \cdot l_j \rangle$$

Il **raggio di girazione** è la distanza quadratica media di un gruppo di atomi dal loro centro di gravità e dipende dalla forma della molecola essendo legato al momento d'inerzia. Per una catena di $n+1$ atomi (n legami) e una particolare conformazione è calcolabile come:

$$R_G^2 = \left[\frac{1}{(n+1)^2} \right] \sum_{i=0}^n R_{Gi}^2$$

R_{Gi} : Distanza dell'elemento i dal centro di gravità della catena

Nella descrizione dei sistemi polimerici ci sono diversi gradi di trattazione che differiscono in base al diverso tipo di parametri considerati. Mano a mano che si tiene conto dei parametri la trattazione risulta sempre più complessa, per evitare ciò si effettuano delle approssimazioni accontentandosi di una descrizione parziale.

L'**effetto di volume** escluso è il fenomeno che tiene conto del fatto che due segmenti di catena non possono occupare la stessa posizione spaziale. Questo complica notevolmente la trattazione che viene perciò semplificata considerando il polimero imperturbato dagli effetti di volume escluso per segmenti distanti (quando si usa questa approssimazione si pone uno "0" a pedice della grandezza).

3.2 Catena liberamente snodata

La più semplice descrizione per una catena polimerica nell'analisi delle proprietà macromolecolari è quella della **catena liberamente snodata** (*freely jointed chain* o *del cammino a caso*). In questa descrizione la direzione dei vettori (legami) non è legata a nessun altro vettore, con la conseguenza che gli angoli di legame possono assumere qualsiasi valore. Un'altra conseguenza è:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2$$

infatti il termine della sommatoria nel calcolo della distanza testa-coda si media a 0 in quanto per ogni proiezione ne esisterà un'altra in segno opposto.

Tale calcolo non è valido per una catena reale, ma è utile nella determinazione del **rapporto caratteristico**:

$$C = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2}$$

indice della rigidità della catena. Nel caso liberamente snodato il rapporto caratteristico è 1 mentre per una catena reale al tendere di n all'infinito assume valori maggiori di 1.

3.3 Catena liberamente rotante

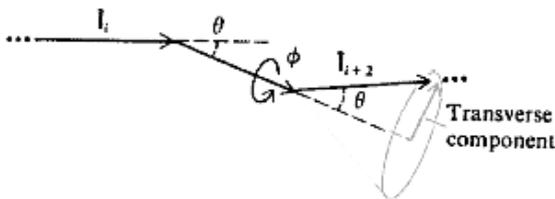
Una descrizione più legata alla realtà è la **catena liberamente rotante** (*freely rotating chain*). Questo modello prevede che l'angolo di legame sia fisso ma che sia possibile la rotazione su di esso.

Considerando il calcolo della distanza testa-coda

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \langle l_i \cdot l_j \rangle$$

In questo caso dal termine della sommatoria si può estrarre una componente indipendente dalla rotazione sull'asse di legame:

$$\langle l_i \cdot l_{i+1} \rangle = l^2 \cos \theta$$



Considerando il prodotto scalare tra due legami più distanti (l_i e l_{i+2}) e ruotando l'angolo Φ la sommatoria delle componenti normali al legame $i+1$ si cancellano. Resta il termine $l \cos \theta$ che proiettato sull' i -esimo legame diventa $l \cos \theta \cos \theta$. Quindi:

$$\langle l_i \cdot l_{i+2} \rangle = l \cdot (l \cos \theta \cos \theta) = l^2 \cos^2 \theta$$

Sulle stesse basi si estende il concetto al calcolo del segmento $i+3$, $i+4$, ... ottenendo l'equazione generale:

$$\langle l_i \cdot l_j \rangle = l^2 \cos^{j-i} \theta$$

Ne consegue che l'equazione totale può esprimersi come:

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2 \sum_{j>i}^n \alpha^{j-i}$$

definendo $\cos \theta = \alpha$ e estraendo l^2 dalla sommatoria.

Nella sommatoria vi sono n-k combinazioni di vettori separate da k legami le quali danno il valore α^k quindi:

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k)\alpha^k$$

ponendo $k = j - i$.

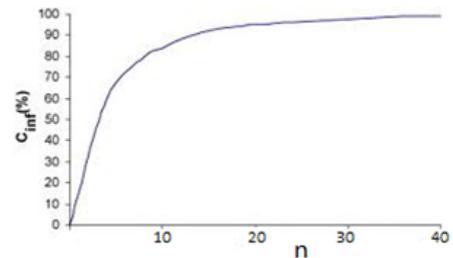
Tramite diversi passaggi matematici si ottiene come risultato del rapporto caratteristico:

$$\frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \left\{ \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - \frac{2\alpha(1 - \alpha^n)}{n(1 - \alpha)^2} \right\}$$

il quale evidenzia che al contrario della catena liberamente snodata esiste una dipendenza da n. Possiamo analizzare il suo andamento per n molto grandi ($n \rightarrow \infty$):

$$C_\infty = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \left\{ \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right\}$$

Se il grafico non fosse in funzione della percentuale del valore massimo di n il punto di partenza sarebbe alle coordinate x=1 y=1.

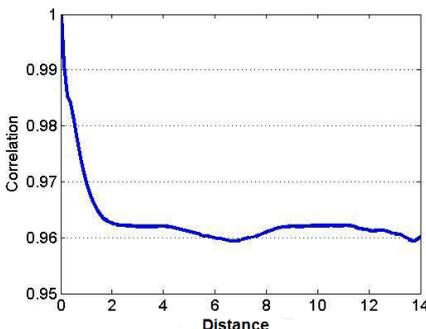


Ad esempio nel polietilene, dove il carbonio ha geometria tetraedrica, $\alpha = 1/3$ quindi il valore massimo è 2 che viene raggiunto in circa 30 legami.

Ciò significa che al crescere di n all'infinito le catene liberamente ruotanti tendono a comportarsi maggiormente come catene liberamente snodate.

In tutta questa trattazione non abbiamo considerato le barriere energetiche. Se le considerassimo potremmo pensare ad una catena che assume la sua configurazione ad energia minore perciò una struttura rigida. Per una catena completamente rigida si ha che la distanza testa coda imperturbata è proporzionale a $n^2 l^2$ ottenendo che il rapporto caratteristico risulta essere sempre proporzionale a n, per n qualsiasi. Quindi si evince che la velocità di convergenza di $C_n \rightarrow C_\infty$ è indice della rigidità della catena.

Il concetto espresso può essere meglio descritto usando la definizione di **lunghezza di persistenza**: una misura della flessibilità della catena polimerica. Prendiamo ad esempio una corda leggermente rigida (rappresentante la catena polimerica). Le direzioni delle tangenti passanti per due punti vicini indicano all'incirca lo stesso punto nello spazio, vi è quindi una correlazione tra i due. Non vi è più alcun legame tra le tangenti passanti per due punti della corda distanti. Riportando un grafico della correlazione tra due punti in funzione della distanza che li divide si ottiene un grafico con una diminuzione esponenziale. La lunghezza di persistenza è la scala di lunghezza caratteristica della diminuzione.



La lunghezza di persistenza è però definita come la proiezione media (a) della distanza testa-coda sulla direzione del primo legame della catena, misurando così la tendenza della catena a persistere in una certa direzione e quindi la rigidità della catena stessa. Si può dimostrare inoltre che la lunghezza di persistenza è legata al rapporto caratteristico:

$$a = (C_\infty + 1) \frac{l}{2}$$

3.4 Variazioni dall'idealità

Le interazioni a lunga distanza tra diverse catene possono essere minimizzate diluendo il sistema. Quelle interne alla catena invece non possono essere eliminate. Al tendere di n all'infinito saranno sempre più numerose le configurazioni in cui la catena si incrocia su se stessa. Questi effetti di volume escluso portano a

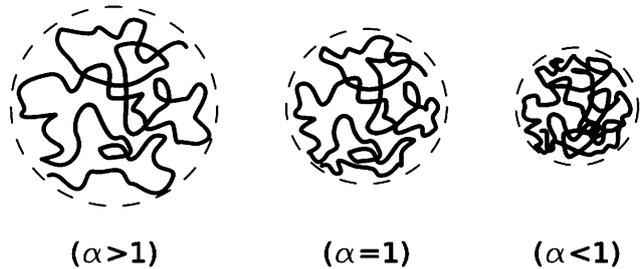
$$\langle r^2 \rangle \neq \langle r^2 \rangle_0$$

Questa relazione potrà essere rappresentata introducendo un fattore di espansione α

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0$$

Osserviamo che sarà $\alpha > 1$ per catene molto lunghe (ovvero alti pesi molecolari) in quanto aumenta la probabilità che le catene si auto-incrocino.

α inoltre dipende dal solvente: in un buon solvente le catene sono più aperte e $\alpha \gg 1$, in un solvente indifferente α diminuirà e sarà ancora minore per un cattivo solvente, il quale costringerà le catene in configurazioni molto compatte. Da ultimo, anche la temperatura del sistema influirà sulle configurazioni delle catene.



In opportune condizioni di solvente e temperatura, gli effetti di volume escluso saranno compensati dalla compattazione della catena. $\alpha = 1$; $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$. Vengono detti **solventi theta** (per cui è definito anche il punto theta di temperatura) quelli in cui $\alpha = 1$. Spesso nella pratica le condizioni theta sono difficili da raggiungere e quindi α va valutato attraverso la teoria delle soluzioni polimeriche.