

# Le strutture macromolecolari

Roberta Bongiovanni, Alessandra Vitale  
Dipartimento di Scienza dei Materiali e Tecnologia  
Politecnico di Torino, c. Duca degli Abruzzi 24 10129 Torino  
alessandra.vitale@polito.it

La macromolecola (o polimero)<sup>1</sup> è una molecola di grande dimensione e alta massa molecolare costituita dal ripetersi di unità strutturali bivalenti o polivalenti, con eventuali unità terminali monovalenti che limitano il concatenamento; le unità bivalenti regolano la massa molecolare, le unità polivalenti portano a strutture complesse che verranno descritte nel testo (a stella, ad albero, ecc.). Nel caso ideale di assenza di unità monovalenti, la struttura è reticolata e la sua massa molecolare tende all'infinito.

Si definisce omopolimero un polimero costituito da unità strutturali tutte uguali, mentre il copolimero è un polimero costituito da più unità strutturali differenti.

Hanno strutture polimeriche molti prodotti naturali come la cellulosa, la lana, la gomma, e molte molecole d'interesse biologico come le proteine. Tali polimeri si dicono "naturali" e la loro sintesi polimerica è opera solo della natura. Si dicono invece "polimeri artificiali" quei polimeri sintetizzati biologicamente e modificati dal chimico solo con reazioni sui gruppi laterali o attraverso parziali scissioni della macromolecole (talvolta il termine artificiale indica prodotti di sintesi che replicano o imitano i prodotti naturali).

Dal XIX secolo molti polimeri sintetici sono stati ottenuti attraverso reazioni eseguite partendo da molecole semplici, i monomeri, derivanti da petrolchimica, biomasse, riciclo di polimeri. Monomeri e unità strutturali sono correlati in funzione della chimica di polimerizzazione, talvolta coincidono a meno di legami chimici o di piccoli gruppi molecolari (H<sub>2</sub>O, HCl, ecc.).

Le macromolecole possono essere rappresentate a vari livelli, ciascuno adeguato alla comprensione di specifiche proprietà, quali la morfologia, la reologia, il comportamento termico e meccanico del materiale. Questo capitolo illustra le strutture polimeriche e copolimeriche in termini di composizione, architetture molecolari, configurazioni, conformazioni; comprende un riepilogo sui pesi molecolari mentre si rinvia ad altri testi per la trattazione della sintesi delle macromolecole [1,2].

## 1. Composizioni delle macromolecole

La descrizione di base di una macromolecola è riferita alla composizione: si riportano i rapporti stechiometrici elementari attraverso la rappresentazione della formula bruta dell'unità strutturale, senza includere i gruppi terminali. Ad esempio, il polivinilcloruro (PVC), sintetizzato per poliaddizione del monomero vinilcloruro (VCM) C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl, è rappresentato come



dove  $n$  è il numero di unità strutturali bivalenti.

---

<sup>1</sup> Nel testo si useranno i termini polimero e macromolecola come sinonimi. La IUPAC raccomanda la seguente differenziazione: **The terms polymer and macromolecule do not mean the same thing. A polymer is a substance composed of macromolecules (IUPAC Pure Appl. Chem. 84, 2167—2169, 2012)**

È evidente che non sono indicati i terminali di catena saturi o insaturi quali



né si evidenziano i difetti di concatenamento (descritti in seguito).

Da questa rappresentazione è ottenibile la massa molecolare della catena: corrisponderà al multiplo ennesimo della massa molecolare dell'unità strutturale (per una discussione sulla massa molecolare si rimanda a testi specifici [3], al fondo del capitolo un'appendice raccoglie alcune nozioni di base sull'argomento).

Per i copolimeri, dove sono presenti almeno due diverse unità strutturali, la composizione è una delle variabili principali: è determinata all'atto del processo di copolimerizzazione e dipende dalla composizione della miscela monomerica e dalla reattività relativa dei monomeri.

## 2. Architetture macromolecolari

Le macromolecole presentano interessanti organizzazioni topologiche, ovvero diversi schemi di architettura molecolare [4].

Il polimero è lineare quando presenta due sole terminazioni di catena (due sole unità monovalenti): ci si riferisce a macromolecole con un alto numero di unità strutturali  $n$  e quindi massa molecolare anche molto elevata (dell'ordine di  $10^5$ - $10^6$ ), ma comunque finito e misurabile, come nel caso della maggior parte dei tecnopolimeri da policondensazione (poliesteri, poliammidi, policarbonati, ecc.) e molti polimeri ottenuti per poliaddizione a catena con meccanismo ionico o radicalico controllato.

Quando le catene presentano molte terminazioni (molte unità monovalenti), i polimeri sono detti ramificati. La differenza tra polimero lineare e ramificato è chiarita in Figura 1.

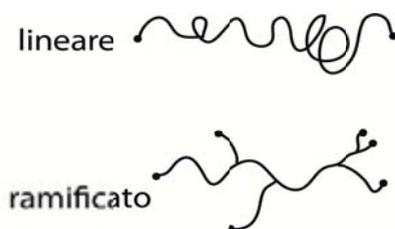


Figura 1 -Struttura lineare e ramificata di una macromolecola

Da processi di poliaddizione radicalica classica con trasferimento di catena si ottengono sempre prodotti con ramificazioni (di cui un esempio tipico è il polietilene a bassa densità LDPE): esse sono disposte casualmente lungo la catena e sono corte o lunghe, come rappresentato in Figura 2.

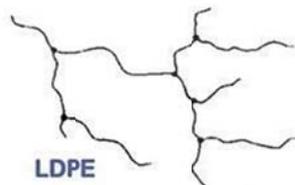


Figura 2 - Struttura ramificata di polietilene a bassa densità LDPE, con presenza di rami corti e rami lunghi

Le strutture “a pettine” (*brush or comb polymers*, Figura 3), rappresentano invece un caso particolare di polimeri ramificati a struttura regolare ottenibili da processi controllati.

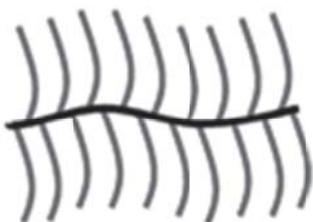


Figura 3 - Struttura a pettine (comb-like o brush-like) di una macromolecola

Se i segmenti o le ramificazioni di catena sono tra loro interconnessi da legami chimici primari, il polimero è reticolato (*crosslinked polymer*, Figura 4): in linea di principio non è possibile individuare le terminazioni di catena, perché si tratta di un'unica grande macromolecola.



Figura 4 - Struttura reticolata di una macromolecola

Ne segue che non è definibile la massa molecolare<sup>2</sup>, che viene considerata per convenzione infinita. Si ricorre a un parametro diverso, cioè la massa molecolare tra punti di reticolazione  $M_c$ , in altre parole la lunghezza media del segmento macromolecolare nel reticolo polimerico. Il valore di  $M_c$  è dell'ordine di  $10^1$ - $10^2$  per i polimeri termoindurenti, mentre è superiore per le gomme vulcanizzate (materiali a bassa densità di reticolazione).

Dal punto di vista tecnologico le differenze topologiche suddette hanno conseguenze significative. I polimeri lineari, o al massimo ramificati, sono termoplastici, ossia per somministrazione di energia termica passano, in corrispondenza di una determinata temperatura – caratteristica di ciascun polimero – a uno stato di liquido viscoso che permette operazioni di trasformazione come estrusione, stampaggio, soffiatura, ecc. e la loro

<sup>2</sup> La massa molecolare è definita come rapporto tra massa  $W$  e numero di moli  $N$  (cioè  $M = W / N$ ).



Infine i copolimeri a innesto si ottengono per graffaggio non regolare di catene di tipo poli-B su polimeri poli-A preformati. Esiste anche la struttura a pettine o comb-like (come già riportato in Figura 3).

La Figura 5 riassume in modo semplificato l'architettura molecolare dei copolimeri sopra descritti. Un quadro completo è reperibile in [5,6]

Nel campo dei copolimeri reticolati si distinguono diverse architetture particolari (Figura 6). Gli *interpenetrating polymer network* (IPN) sono definiti come la combinazione/miscela di due o più polimeri in forma di *network*, dei quali almeno uno è sintetizzato e/o reticolato alla presenza degli altri.

Nonostante gli IPN abbiano diversi punti in comune con i copolimeri a blocchi, soprattutto a livello morfologico, sono distinguibili nella maggior parte dei casi da questi grazie a due caratteristiche peculiari: un IPN rigonfia, ma non si scioglie in solvente; negli IPN lo scorrimento viscoso (*creep*) è soppresso. Il comportamento è quindi da materiale polimerico termoidurente<sup>3</sup>.

Nel campo dei copolimeri reticolati si distinguono diverse architetture particolari (Figura 6). Gli *interpenetrating polymer network* (IPN) sono definiti come la combinazione/miscela di due o più polimeri in forma di *network*, dei quali almeno uno è sintetizzato e/o reticolato alla presenza degli altri.

I *Semi-IPN* sono invece caratterizzati dalla presenza di uno o più polimeri reticolati mentre uno o più polimeri sono lineari o ramificati.



Figura 6 - Da sinistra: polimero reticolato di tipo AB; IPN; semi-IPN

Gli IPN possono essere suddivisi come segue:

- *Sequential IPN (IPN sequenziali)*. In questi sistemi è dapprima sintetizzato il network polimerico I. A seguire, il secondo monomero con un agente reticolante e un opportuno iniziatore sono rigonfiati nel network e polimerizzati *in situ*.
- *Simultaneous interpenetrating network (SIM)*. In questo caso, i monomeri e/o prepolimeri sono miscelati assieme ad agenti reticolanti e iniziatori e le reazioni di polimerizzazione sono condotte simultaneamente senza far intervenire reazioni d'interferenza. Nonostante tutte le polimerizzazioni avvengano simultaneamente, le cinetiche di reazione (tipicamente a stadi e a catena) sono diverse.

<sup>3</sup> Gli IPN termoplastici rappresentano un ibrido tra miscele polimeriche e IPN e sono caratterizzati dalla presenza di nodi di reticolazione fisici anziché chimici. Di conseguenza, questi materiali possono essere soggetti a scorrimento quando esposti a temperature elevate, in modo simile a quanto accade per gli elastomeri termoplastici, mentre alla temperatura d'uso sono materiali reticolati e si comportano come IPN. Tipologie di nodi di reticolazione fisica presenti includono copolimeri a blocchi, gruppi ionomerici, e semicristallinità.

- *Latex IPN*. In questi sistemi, i polimeri sono sintetizzati in forma di lattici, frequentemente con struttura *core/shell*, e ciascuna particella costituisce un micro-IPN. In funzione delle velocità di addizione dei monomeri rispetto alle velocità di polimerizzazione è possibile ottenere diversi gradi d'interpenetrazione e/o di morfologia *core/shell*. Una variante nella preparazione di questa tipologia di IPN è miscelare due diversi lattici e formare a seguire un film che reticola entrambi i polimeri. Questo tipo di IPN è spesso definito *interpenetrating elastomer network (IEN)*.
- *Gradient IPN (IPN a gradiente)*. In questo caso, la composizione generale o la densità di reticolazione del materiale varia da punto a punto a livello macroscopico. Un modo di preparare questi materiali consiste nel rigonfiamento parziale del primo network polimerico a seguito dell'aggiunta di un altro monomero, seguito da una rapida polimerizzazione prima di raggiungere condizioni di equilibrio diffusionale. In questo modo è possibile ottenere film in cui, per esempio, la concentrazione di network polimerico I diminuisce progressivamente da una superficie a quella opposta.

Oltre alle strutture lineari, ramificate e reticolari, ci sono architetture macromolecolari complesse ottenibili da processi di polimerizzazione controllata, come la polimerizzazione anionica vivente e i processi radicalici controllati.

I polimeri a stella (*star polymers*) sono sistemi ramificati a struttura sferica compatta dove diverse catene polimeriche lineari sono legate tra loro in un punto centrale, detto *core*. Le loro dimensioni (esprese dal volume idrodinamico e dal raggio di girazione, di cui si fornisce definizione in seguito) sono inferiori al prodotto di analoga massa molecolare e composizione con struttura convenzionale; la viscosità e i punti di fusione sono più bassi. In relazione alla composizione chimica delle specie che costituiscono le ramificazioni della struttura a stella, gli *star polymers* possono essere classificati in due categorie:

- polimeri a stella *homoarm* (o omogenei): sono strutture simmetriche che comprendono ramificazioni radiali d'identica composizione chimica e massa molecolare simile;
- polimeri a stella *miktoarm* (o a struttura eterogenea): contengono ramificazioni di due o più specie chimiche con diversa composizione e/o diversa massa molecolare e/o diverse funzionalità periferiche.

I polimeri a struttura dendritica (dal greco *δένδρον* – dendron, che significa albero) sono macromolecole molto ramificate a struttura controllata o statistica (*random*). Nella prima classe rientrano i dendroni, i dendrimeri veri e propri e i dendrimeri a innesto (*dendrigrraft*), mentre nella seconda si trovano i polimeri a struttura iper-ramificata (*hyperbranched*) (Figura 7).

Un dendrone consiste in una struttura polifunzionale a ramo d'albero con un punto focale che può reagire con un centro multi-ramificato (*core*) a seguito di attivazione: con l'accoppiamento di due o più dendroni su un unico *core* si ottiene un dendrimero. I dendrimeri possono essere ottenuti impiegando monomeri a bassa massa molecolare aventi la funzione di *building block* e adottando uno schema di sintesi a strati (*layer-by-layer*).

I dendrimeri a innesto (*dendrigrraft*) sono accumulati ai dendrimeri perché la strategia di sintesi è simile. Tuttavia, a differenza dei dendrimeri ciascuna generazione (strato) è

costituita da una catena polimerica: quindi in pochi stadi sintetici, si hanno rapide crescite della massa molecolare a ogni generazione e architetture molto ramificate.

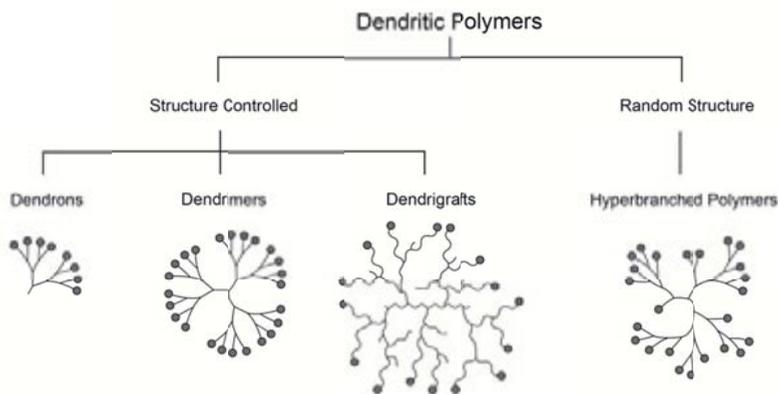


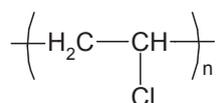
Figura 7 - Classificazione dei polimeri a struttura dendritica

I polimeri iper-ramificati (*hyperbranched*) costituiscono l'ultima classe della famiglia dei polimeri a struttura dendritica: sono generalmente sintetizzati per mezzo di metodi di polimerizzazione tradizionali, quali ad esempio le reazioni di policondensazione. L'alto grado di ramificazione li rende molto simili ai dendrimeri per proprietà, come ad esempio l'elevata solubilità, ma l'architettura molecolare non è completamente controllata: i polimeri *hyperbranched* contengono, infatti, difetti strutturali e la loro massa molecolare ha elevata dispersità.

Quanto illustrato finora sui polimeri a struttura dendritica è applicabile anche ai copolimeri aggiungendo la variante della disposizione delle unità strutturali a parità di composizione. Come detto prima riferendoci ai copolimeri lineari, essa dipende essenzialmente dalla modalità di sintesi del prodotto (statistica, preordinata, controllata).

### 3. Configurazioni delle macromolecole

Quando si considera il concatenamento o la connessione tra atomi, la rappresentazione cambia (il livello è costitutivo) e permette di evidenziare la presenza d'isomeria costitutiva o strutturale della macromolecola. Per il PVC si scrive:



Rappresentando il concatenamento di più unità strutturali, si evidenziano sequenze regolari e possibili difetti. Nei polimeri vinilici (quali il polietilene, il polipropilene, il PVC, etc.) il concatenamento regolare è definito testa-coda, i difetti sono delle inversioni nella sequenza C1 C2 e si parla di sequenze testa-testa o coda-coda (head-head, tail-tail), come in Figura 8:

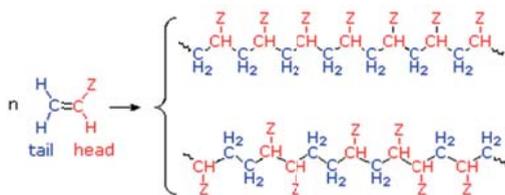


Figura 8 - Rappresentazione di una catena poliolefínica (PVC se  $Z = \text{Cl}$ ) con controllo regiospecifico (in alto) e di una catena con difetti di concatenamento

Per i polimeri da dieni coniugati, come ad esempio il butadiene  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  o l'isoprene, la polimerizzazione segue un meccanismo di addizione 1,2 o 1,4 e quindi la catena presenta unità strutturali con doppio legame in posizione laterale o con doppio legame in catena (Figura 9).

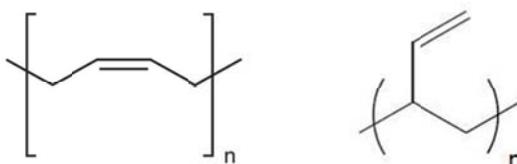


Figura 9 - Rappresentazione dei due possibili concatenamenti nel polibutadiene

Inoltre potranno presentarsi difetti di concatenamento come nel caso dei polimeri vinilici. Se si è interessati a un'analisi tridimensionale della struttura (rappresentazione configurazionale), si dispongono nello spazio gli atomi o i raggruppamenti atomici delle unità strutturali (di uguale livello costitutivo), evidenziando isomeri configurazionali o sterici per le molecole: la composizione e connettività (concatenamento) tra atomi rimane la stessa, ma vi potranno essere strutture diverse non interconvertibili l'una con l'altra se non con rottura/formazione di legami primari.

Nelle macromolecole le isomerie configurazionali sono dovute a due motivi:

- 1) la presenza di atomi di carbonio diversamente tetrasostituiti nell'unità strutturale
- 2) la presenza di doppi legami nell'unità strutturale.

La presenza di un carbonio asimmetrico caratterizza il polipropilene (Figura 10 a), mentre un'isomeria da doppio legame è presente nel polibutadiene a concatenamento 1,4 contenente il doppio legame  $\text{C}=\text{C}$  in catena (Figura 10 b) o nel poliisoprene (Figura 10 c).

Quando sono presenti in catena atomi di carbonio diversamente disostituiti, come nel caso del polipropilene e dei polimeri vinilici, si parla di atomi pseudoasimmetrici.

È interessante in questi casi osservare la macromolecola lungo il proprio asse principale, come in Figura 11: i gruppi  $-\text{CH}_3$  (metile) del carbonio pseudoasimmetrico possono avere tutti la stessa posizione rispetto all'osservatore (ovvero gli atomi di carbonio pseudoasimmetrico presentano una stessa configurazione relativa), oppure possono essere alternativamente da parti opposte rispetto all'asse di catena (ovvero gli atomi di carbonio pseudoasimmetrico alternano le loro configurazioni), oppure possono essere disposti casualmente.

Quest'analisi permette di stabilire la tassa della macromolecola: per i tre casi raffigurati in Figura 11 si parla di polimero isotattico, sindiotattico, atattico.

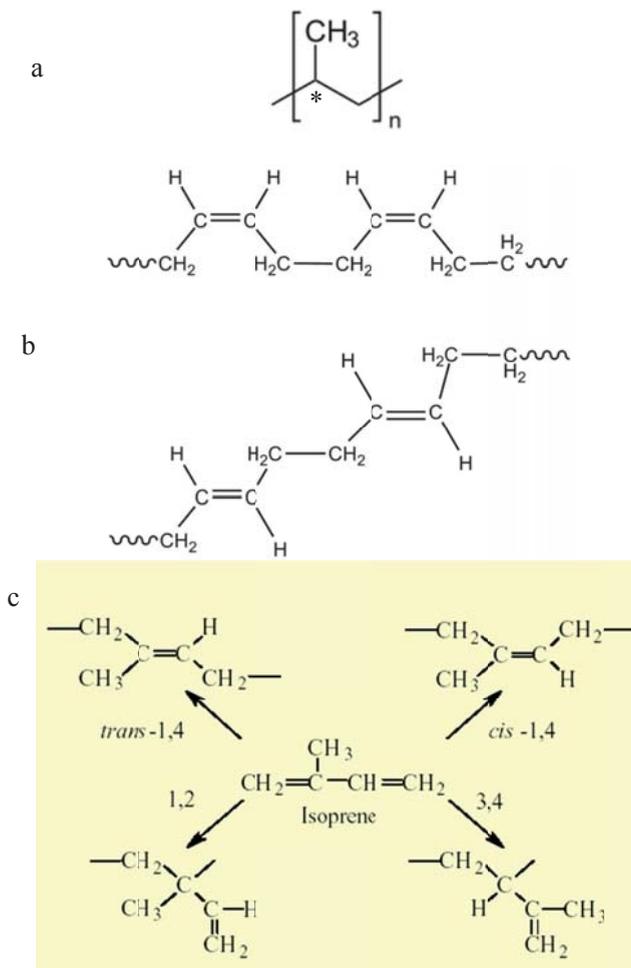


Figura 10 - a) polipropilene (il C asimmetrico è indicato con \*) b) polibutadiene 1,4 cis e 1,4 trans c) varietà configurazionale del poliisoprene

Generalizzando se in una macromolecola l'unità di base contiene almeno un centro d'isomeria sterica e le unità si succedono lungo la catena con struttura ordinata secondo una certa regola, si parla di polimero tattico.

Con l'analisi della tassia del polipropilene è stata descritta la struttura del polimero a lungo raggio; con essa è spesso possibile trovare delle regole di disposizione spaziale di una macromolecola, anche se magari molto più complesse.

A parità di natura chimica del monomero, i diversi processi di polimerizzazione possono garantire il controllo della regolarità costitutiva e configurazionale del polimero risultante. La presenza di regolarità microstrutturale della macromolecola influenza fortemente le proprietà del materiale, ad esempio la sua possibilità di cristallizzare. Gli esempi tipici vengono dal mondo dei polimeri vinilici: il polipropilene comunemente presente sul mercato è prodotto isotattico da polimerizzazione stereospecifica con catalizzatori e

presenta un'alta frazione cristallina; il PVC commerciale è il prodotto atattico da polimerizzazione radicalica non controllata e si presenta amorfo.

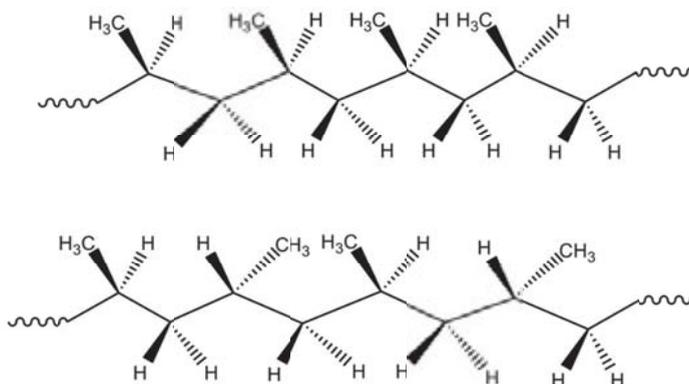


Figura 11 - Struttura del polipropilene isotattico (sopra) e sindiotattico (sotto)

#### 4. Conformazioni delle macromolecole

Un altro livello di osservazione della macromolecola è quello conformazionale.

Le conformazioni sono strutture interconvertibili dove variano la disposizione spaziale di atomi o gruppi per effetto della rotazione attorno ai legami semplici. Ogni macromolecola può essere rappresentata da molte conformazioni diverse: il numero delle conformazioni cresce con la massa molecolare, la probabilità di esistenza di ogni conformazione dipende dal contenuto di energia.

Sulle isomerie conformazionali, il processo di polimerizzazione non ha influenza: si tratta di stati energetici diversi dalla stessa macromolecola e come tali sono influenzati dalla temperatura e dall'eventuale campo di forze esterne agenti sul polimero, come le forze meccaniche presenti in uno scorrimento o le azioni chimico-fisiche del solvente in cui il polimero è disciolto.

Quando le catene macromolecolari sono lineari e discretamente flessibili, la situazione conformazionale nello stato amorfo è rappresentata da un aggrovigliamento disordinato di catene detto gomitolato statistico (*random coil*), le cui dimensioni sono individuabili con modelli di meccanica molecolare e sono determinabili con misure sperimentali in soluzione.

La descrizione delle dimensioni di una macromolecola può essere fatta usando modelli semplificati come mostrato in Figura 12 per una catena lineare che è immaginata immersa in un solvente ideale.

Per una macromolecola si possono immaginare  $N+1$  unità ripetitive numerate sequenzialmente e connesse da  $N$  segmenti rigidi cui è associato un vettore  $\mathbf{l}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ , dove  $\mathbf{r}_i$  è il vettore posizione dell' $i$ -esima unità rispetto all'origine di un sistema di riferimento arbitrario.

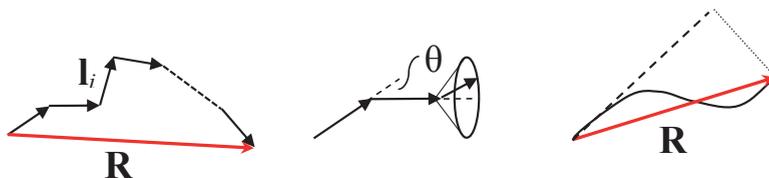


Figura 12 - Da sinistra a destra: esempi di catena liberamente snodata, catena liberamente rotante con angolo fisso  $\theta$  e catena vermiforme. Il vettore testa-coda  $\mathbf{R}$  è indicato in rosso

La distanza quadratica media testa-coda è data dalla seguente espressione:

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \right\rangle = Nl^2 + 2 \sum_{i<j} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$$

in cui  $l = \|\mathbf{l}\|$  è la lunghezza del vettore di legame. In una catena liberamente snodata (freely joint chain), l'orientazione dei vettori di legame è completamente indipendente, per cui  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = 0$ . Si ottiene così l'equivalente di un cammino casuale in cui la distanza quadratica media fra due unità qualsiasi è proporzionale alla loro distanza topologica  $|i - j|$ , e in particolare

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2$$

Questa grandezza non è sperimentalmente accessibile, ma lo è il raggio di girazione quadratico medio  $\langle R_g^2 \rangle$ , distanza quadratica media delle unità ripetitive dal centro di massa della catena: può essere determinato con misure di scattering (luce, neutroni, o raggi X).

Se tutte le unità hanno la stessa massa, il raggio di girazione è

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_i \langle (\mathbf{R}_i - \bar{\mathbf{R}})^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i<j} \langle r_{ij}^2 \rangle$$

in cui  $\mathbf{R}_i$  è il vettore posizione dell' $i$ -esima unità,  $\bar{\mathbf{R}}$  il vettore posizione del centro di massa e  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  la distanza quadratica media fra le unità  $i$  e  $j$ . Se per  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  si usa  $\langle R^2 \rangle$  definito sopra, per catene molto lunghe si ottiene questa nuova espressione:

$$\langle R_g^2 \rangle = Nl^2 / 6 = \langle R^2 \rangle / 6$$

Un modello diverso come la catena liberamente rotante permette di descrivere la rigidità locale imponendo un angolo  $\theta$  tra legami consecutivi (Figura 12). In questo caso, il prodotto scalare medio  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$  vale

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|i-j|}$$

che dà nel limite  $N \rightarrow \infty$  trascurando termini dell'ordine di  $N^{-1}$

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

In questo limite, si ottiene anche per la catena liberamente rotante la relazione

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 6.$$

Un modello diverso che è utile per macromolecole relativamente rigide è quello della catena vermiforme di Porod-Kratky: può essere descritto come la versione continua di una catena liberamente rotante (Figura 12). In questo modello, si suppone che l'angolo  $\theta$  fra vettori successivi tenda a 0, mentre il numero di unità ripetitive aumenti all'infinito ( $N \rightarrow \infty$ ). La lunghezza dei legami tende a zero ( $l \rightarrow 0$ ) in modo tale però che la lunghezza di contorno  $Nl = L$  rimanga finita. In questo modello, la proiezione media del vettore testacoda sulla direzione del primo legame (Figura 12) vale:

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{l}_1 \rangle / l = l_{\text{pers}} \left( 1 - e^{-L/l_{\text{pers}}} \right)$$

dove  $l_{\text{pers}}$  è la lunghezza di persistenza, che indica la lunghezza caratteristica in cui la catena mantiene la memoria della direzione iniziale. La distanza quadratica media testacoda e il raggio di girazione quadratico medio sono riproposti:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= 2 L l_{\text{pers}} - 2 l_{\text{pers}}^2 \left( 1 - e^{-L/l_{\text{pers}}} \right) \\ \langle R_g^2 \rangle &= \frac{L l_{\text{pers}}}{3} - l_{\text{pers}}^2 + 2 \frac{l_{\text{pers}}^3}{L} - 2 \frac{l_{\text{pers}}^4}{L^2} \left( 1 - e^{-L/l_{\text{pers}}} \right) \end{aligned}$$

Ci sono due casi limite interessanti. Il primo caso è  $L \gg l_{\text{pers}}$ , per cui  $\langle R^2 \rangle = 6 \langle R_g^2 \rangle \propto N$ : la lunghezza di contorno è molto più grande della lunghezza di persistenza e la molecola si comporta come una catena flessibile.

Il caso opposto è  $L \ll l_{\text{pers}}$ , per cui  $\langle R^2 \rangle = L^2$  e  $\langle R_g^2 \rangle = L^2/12$ : la molecola si comporta come una bacchetta rigida. La catena vermiforme può quindi descrivere in linea di principio molecole che variano con continuità fra questi due estremi sia per la loro rigidità locale, sia per la loro lunghezza in rapporto alla lunghezza di persistenza.

Poichè esistono altre architetture oltre a quella lineare di Figura 12, nello studio conformazionale è introdotta la topologia molecolare. Ad esempio le macromolecole ramificate, dendrimeriche etc sono oggetto di un notevole interesse teorico, anche perché permettono spesso di mettere alla prova in dettaglio le teorie correnti.

Le relazioni viste fin qui inoltre considerano la catena in una soluzione ideale, ottenuta per ciascun solvente alla temperatura  $\Theta$ . Per la trattazione delle conformazioni nei casi di catena non lineare e di soluzione non ideale si rimanda a [7,8].

## Appendice sulle masse molecolari dei polimeri

Come detto in apertura di capitolo, una macromolecola è caratterizzata da una massa molecolare grande a causa del ripetersi di un'unità strutturale. È convenzione classificare i polimeri in base alla loro massa molecolare, o al grado di polimerizzazione  $n$ . In particolare se  $n < 10$  si parla di oligomeri, i bassi polimeri presentano  $n = 10 \div 100$ , i medi polimeri  $n = 100 \div 1000$  e gli alti polimeri  $n > 1000$ .

Poiché i polimeri sintetici e artificiali derivano da processi industriali che non possono generare macromolecole tutte della stessa lunghezza, i prodotti sono sempre delle miscele di specie omologhe, vale a dire sono formati da macromolecole di stessa composizione chimica ma diverso  $n$ , ovvero a lunghezza di catena variabile (per i polimeri naturali ciò non è sempre vero). In molti casi il dettaglio della distribuzione delle masse molecolari di un determinato polimero non è noto: le tecniche analitiche a disposizione sono legate a diverse proprietà fisiche del materiale polimerico e forniscono medie della massa molecolare. Le medie più importanti sono:

- massa molecolare numerale o numerica

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^n n_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

dove  $M_i$  è la massa molecolare della catena  $i$  presente nel campione con frazione molare  $n_i$  e per definizione  $n_i = N_i / \sum_{i=1}^n N_i$

- massa molecolare media ponderale, pesata sulla frazione ponderale  $w_i$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^n w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

dove  $W = N \cdot M$  e quindi  $w_i = W_i / \sum W_i = N_i \cdot M_i / \sum N_i \cdot M_i$

- massa molecolare media centrifugale  $\overline{M}_z$

$$\overline{M}_z = \sum_{i=1}^n z_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}$$

- massa molecolare media viscosimetrica  $\overline{M}_\eta$ , ottenibile attraverso misure di viscosità in soluzione diluita (viene spesso approssimato al  $\overline{M}_w$ ).

Il polimero è costituito da una miscela di specie omologhe: ciò comporta l'esistenza di una distribuzione di masse molecolari. Tale distribuzione non è casuale, ma segue una precisa legge che è una conseguenza della statistica di formazione delle macromolecole, e quindi della reazione di sintesi.

In molti casi il dettaglio della distribuzione delle masse molecolari di un determinato polimero non è noto. Ci si accontenta di conoscere le medie della massa molecolare

(accessibili sperimentalmente), che sono punti singoli della funzione di distribuzione (come si vedrà in seguito). Si verifica sempre la seguente relazione:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_\eta \approx \overline{M}_w < \overline{M}_z$$

La variazione tra le varie medie cresce con l'ampiezza della distribuzione del polimero. Se non si conosce la curva di distribuzione, per indicare la distribuzione delle masse molecolari si usa il parametro indice di polidispersità I, con  $I = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ . Per molti tipi di polimeri, in funzione del loro processo di sintesi, si osserva che  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  è circa 2 o superiore a 2; un polimero monodisperso è caratterizzato da  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$ , nel migliore dei casi reali è possibile ottenere frazioni ristrette con  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  attorno a 1.05. Esistono anche particolari processi di polimerizzazione (si vedano le polimerizzazioni viventi) che producono direttamente per sintesi polimeri a bassa polidispersità, tipicamente con  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.1$ .

Qualora si conosca la distribuzione delle masse molecolari, le forme di rappresentazione grafica della funzione sono la curva cumulativa o integrale, e la curva differenziale della distribuzione. Se si immagina un campione di un generico polimero lineare polidisperso, ossia caratterizzato da una distribuzione delle masse molecolari, si può pensare di suddividerlo in un numero di elementi tra loro omogenei per massa molecolare (ossia caratterizzati da macromolecole tutte della stessa lunghezza: è quello che si fa sperimentalmente in un'operazione di frazionamento del polimero in esame, ottenendone una distribuzione discreta). Se si indica con  $W_c$  il peso di polimero con grado di polimerizzazione pari o inferiore a  $x$ , e con  $W$  il peso totale del polimero, la curva di  $W_c/W$  in funzione di  $x$  ha una forma sigmoidale tendente all'asintoto 1 come mostrato in Figura 13.

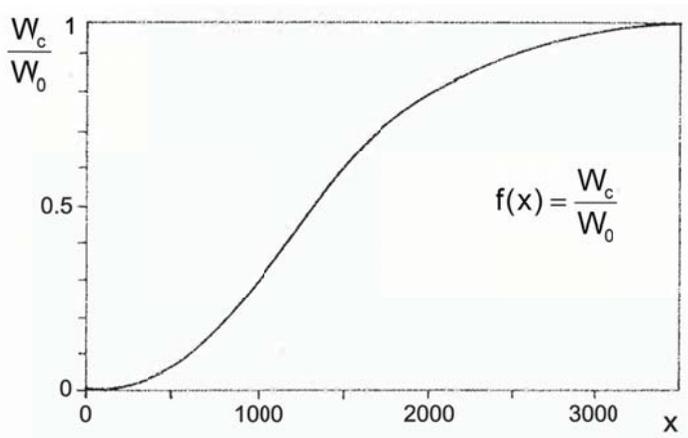


Figura 13 - Curva cumulativa o integrale di distribuzione

Tale curva prende il nome di curva cumulativa o integrale della distribuzione.

Derivando graficamente rispetto a X si otterrà la curva di Figura 14 che presenta un andamento a massimo (corrispondente al flesso della curva integrale) e prende il nome di curva differenziale della distribuzione.

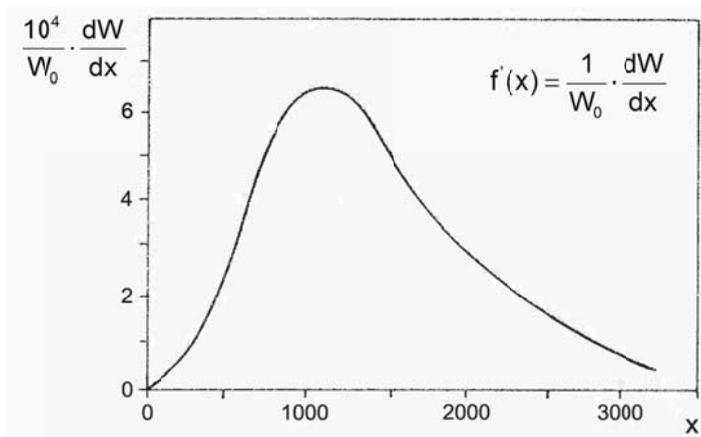


Figura 14 - Curva differenziale di distribuzione

Questa rappresentazione grafica è vantaggiosa poiché l'ordinata è proporzionale alla frequenza di comparsa di una determinata specie molecolare. Le varie medie di massa molecolare che si ottengono dalla sommatoria estesa a tutti gli  $M_i$ , ciascuna moltiplicata per un diverso peso statistico, compaiono dunque sulla curva differenziale (come riportato in Figura 15).

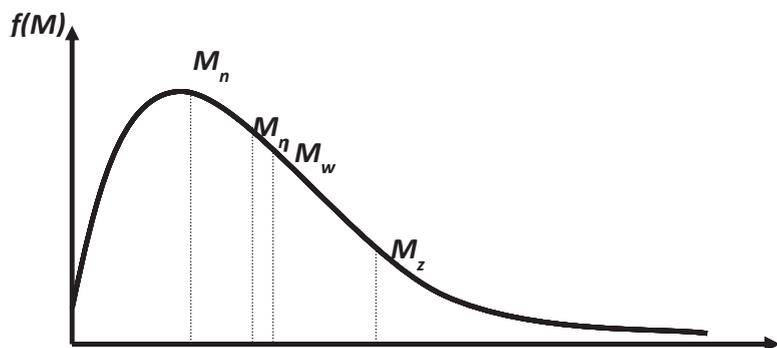


Figura 15 - Curva di distribuzione delle masse molecolari con indicazione dei valori delle medie

Come detto prima, la polidispersità dei polimeri non è casuale, ma segue una precisa legge legata della statistica di formazione delle macromolecole [9] che brevemente si richiama qui.

Se la reazione di polimerizzazione è una condensazione rappresentabile come



si può definire:

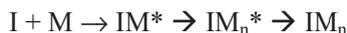
$$p = \text{probabilità che B abbia reagito.}$$

$$1 - p = \text{probabilità che B non abbia reagito}$$

La probabilità che si formi la catena con  $x$  unità strutturali è

$$P_x = p^{x-1}(1-p)$$

Vale la stessa funzione distributiva per una poliaddizione di tipo



se la terminazione è una disproporzione (quindi non viene a variare la lunghezza di catena ottenuta con la propagazione rappresentata nella reazione di sopra).

La probabilità  $P_x$  rappresenta anche la frazione di molecole  $N_x$  di lunghezza  $x$  rispetto al numero totale  $N$  di macromolecole  $P_x = N_x/N$ . Stabilito  $p$ , che rappresenta anche l'avanzamento della reazione, la rappresentazione di  $N_x$  in funzione di  $x$  (Figura 16) per polimeri di policondensazione è stata proposta da Flory [9]:

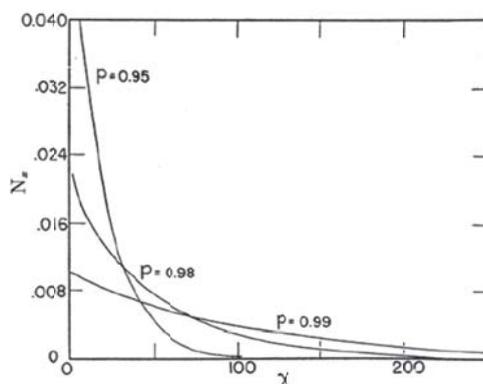


Figura 16 - Distribuzione delle frazioni di macromolecole per gradi di avanzamento diversi della reazione

In base alla definizione della massa molecolare media numerica  $M_n$  vista sopra, indicando il di una frazione come  $iM_0$  ( $i$  corrisponde al grado di polimerizzazione) si può scrivere

$$\frac{\sum_{i=1}^{\infty} iM_0N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = M_0(1-p) \sum_{i=1}^{\infty} ip^{i-1}$$

Poiché:

$$\sum_{i=1}^{\infty} ip^{i-1} = \frac{d}{dp} \sum_{i=1}^{\infty} p^i = \frac{d}{dp} \left( \frac{p}{1-p} \right)$$

segue che

$$\sum_{i=1}^{\infty} ip^{i-1} = \frac{1}{(1-p)^2}$$

E quindi

$$\overline{M}_N = \frac{M_0}{1-p}$$

Analogamente si può trasformare la definizione di massa molecolare ponderale e definirla:

$$\overline{M}_W = M_0 \frac{1+p}{1-p}$$

da cui la polidispersità I (definita come rapporto tra massa molecolare ponderale e massa molecolare numerale) diventa  $I = 1+p$ .

### Riferimenti bibliografici fondamentali

1. M. Aglietto, R. Bongiovanni (eds), Sintesi di materiali polimerici, Nuova Cultura, Roma Italia (2012)
2. E. Princi, Sintesi di polimeri, Nuova Cultura, Roma Italia (2012)
3. M. Aglietto, R. Bongiovanni, A. Mariani (eds), Caratterizzazione di materiali polimerici: tecniche per polimeri in soluzione, Nuova Cultura, Roma (2014)
4. K. Matyjaszewski, Architecturally Complex Polymers with Controlled Heterogeneity Science 333, 1103-1105 (2011)
5. J.-F. Lutz, Sequence-controlled polymerizations: the next Holy Grail in polymer science? Polym. Chem. 1, 55-62 (2010)
6. D. Fournier, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Clicking polymers: a straightforward approach to novel macromolecular architectures, Chem. Soc. Rev., 36, 1369-1380 (2007)
7. M. Doi, S.F. Edwards, The theory of polymer dynamics, Oxford Scientific Publications, Oxford UK (1986)
8. G.S. Grest, L.J. Fetters, J.S. Huang, D. Richter, Star polymers: experiment, theory and simulation, Adv. Chem. Phys. 94, 67-163 (1996)
9. P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca USA (1953)