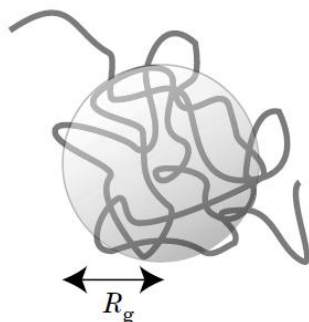


Regimi di concentrazione polimerica

In termini di approssimazione, possiamo considerare che ogni catena polimerica occupi lo spazio di una sfera di dimensione lineare correlata al raggio di girazione, R_g .



Assumiamo che ogni monomero della catena occupi un volume proporzionale a l^3 . La frazione dei monomeri (numero N) nel volume occupato dalla macromolecola è (eq. 1):

$$\frac{N l^3}{R_g^3} \cong \frac{N l^3}{(l N^\nu)^3} \cong N^{1-3\nu} \quad \text{eq. 1}$$

L'esponente $1-3\nu$ vale $-1/2$ nel caso di una catena ideale mentre vale $-4/5$ per $\nu = 0.59$ ($3/5$) per una catena espansa. La frazione in volume del monomero diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena.

A bassa concentrazione, le sfere polimeriche sono molto separate tra di loro. All'aumentare della concentrazione polimerica (c , espressa in g/mL ad esempio), il numero di sfere aumenta e cominciano a riempire completamente il volume della soluzione. Definiamo la concentrazione di overlap, c^* , come la concentrazione polimerica che comporta il riempimento totale del volume della soluzione da parte delle sfere. Questa concentrazione è (eq. 2):

$$c^* \sim N^{1-3\nu} \quad \text{eq. 2}$$

Possiamo ora definire la concentrazione di overlap come:

$$c^* \left(\frac{4}{3} \pi R_g^3 \right) = \frac{M}{N_A}$$

dove M/N_A è la massa di una singola catena. Possiamo anche correlare la concentrazione di overlap alla viscosità intrinseca della catena polimerica (eq. 3):

$$c^* [\eta] = 1 \quad \text{eq. 3}$$

Possiamo definire tre intervalli di concentrazione

$$c \ll c^*$$

Questa è la condizione di soluzione diluita. In queste condizioni le catene polimeriche sono separate tra loro e si comportano in modo indipendente. Le catene polimeriche interagiscono principalmente con le molecole di solvente. La soluzione non è troppo distante dal comportamento della catena ideale.

$$c \sim c^*$$

Questa condizione viene definita come semidiluita. Le catene si sovrappongono e interavvolgono (overlap and entangle) parzialmente. La loro mobilità è molto ridotta se confrontata con quella delle soluzioni diluite (condizioni estrapolate alla stessa concentrazione). L'esistenza di un regime semi-diluito è una caratteristica delle soluzioni polimeriche.

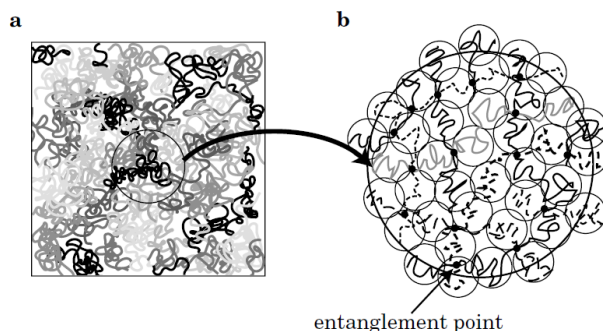
$$c^* \gg c$$

In queste condizioni di concentrazione (indicate tipicamente con c^{**}), la soluzione entra nel cosiddetto regime concentrato nel quale un segmento della catena polimerica non ha uno spazio sufficiente disponibile per il movimento.

Modello di blob

Le proprietà delle soluzioni semidiluite sono drasticamente diverse rispetto a quelle delle soluzioni diluite. Ad esempio, un aumento della concentrazione polimerica di 10 volte comporta un aumento di alcuni ordini di grandezza delle proprietà fisiche del sistema. In aggiunta, i movimenti della catena sono rallentati in condizioni semidiluite dal momento che le catene sono interavvolte (entangled) ed anche il loro fluire è reso più difficile. Per questo motivo queste soluzioni sono molto viscosi e possono anche comportarsi come sistemi elastici. In soluzione semidiluita, le catene polimeriche possono avere diverse sovrapposizioni (entanglements) con altre catene.

Nelle soluzioni semidiluite le catene sono interavvolte tra loro.

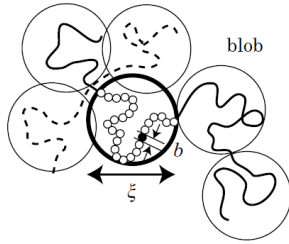


Le intersezioni (fisiche) tra le diverse catene sono chiamate punti di entanglement. Possiamo pensare di rappresentare le catene interavvolte come formate da blob. Questo introduce il modello a blob che permette di studiare e predire il comportamento dei sistemi polimerici in condizione semidiluita. Il modello a blob si basa essenzialmente di descrivere l'effetto di concentrazione e peso molecolare, ad esempio, attraverso delle leggi di scala.

Cerchiamo ora di stimare la dimensione dei blob nelle catene interavvolte, ξ . Ogni blob è composto da N monomeri ciascuno di dimensione l . Per comodità, consideriamo che il polimero sia monodisperso e definiamo la densità monomerica, ρ , come (eq. 4):

$$\frac{\rho}{N} = \frac{c N_A}{M} \quad \text{eq. 4}$$

dove c è la concentrazione in massa e M è il peso molecolare del polimero



Alla concentrazione di overlap, gli N monomeri nel volume polimerico R_g^3 portano ad una densità complessiva monomerica che posso esprimere come (eq. 5):

$$\rho^* = N \frac{c^* N_A}{M} \cong N R_g^{-3} \cong l^{-3} N^{1-3\nu} \quad \text{eq. 5}$$

L'eq. 5 può essere scritta, per una catena in un bon solvente, come (eq. 6):

$$\rho^* \cong l^{-3} N^{-4/5} \quad \text{eq. 6}$$

Se ci troviamo in soluzione diluita, la dimesione del blob è uguale al raggio di girazione. Se la concentrazione polimerica aumenta, si ha l'overlap e quindi la dimensione del blob deve diminuire. Facciamo due assunzioni per determinare la dimensione del blob in soluzione semidiluita alla densità monomerica ρ :

- 1) All'interno di ciascun blob, la conformazione parziale della catena assume la conformazione della catena completa considerata isolata. Se immaginiamo di avere g_N monomeri per ciascun blob ottengo (eq. 7):

$$l g_N^\nu \cong \xi \Rightarrow l g_N^{\frac{3}{5}} \cong \xi \text{ (in buon solvente)} \quad \text{eq. 7}$$

- 2) I blob occupano tutto il volume della soluzione senza lasciare vuoti. La densità dei monomeri nel blob equivale quindi alla densità nella soluzione polimerica complessiva (eq. 8):

$$\rho \cong \frac{g_N}{\xi^3} \quad \text{eq. 8}$$

Combinando ora le eq. 8 e 7 otteniamo (eq. 9):

$$\xi \cong \rho^{-\frac{\nu}{(3\nu-1)}} \Rightarrow \xi \cong \rho^{-\frac{3}{4}} \text{ (per un buon solvente } \nu = \frac{3}{5}) \quad \text{eq. 9}$$

L'esponente negativo su ρ indica che i blob diventano più piccoli all'aumentare di ρ . Inoltre, la dimensione del blob non dipende da N in maniera esplicita ma è determinato dalla densità monomerica.

Consideriamo ora l'applicazione di una forza estensionale alla catena polimerica.

Combiniamo ora le equazioni 5 e 6 (eq. 10):

$$\rho^* = N R_g^{-3} \Rightarrow R_g^3 = \frac{N}{\rho^*}$$

Considerando che:

$$\rho^* = l^{-3} N^{-4/5}$$

$$R_g^3 = l^3 N^{9/5} \Rightarrow R_g = l N^{3/5} \quad \text{eq. 10}$$

Confrontiamo ora una catena ideale in soluzione diluita con la catena reale (blob chain):

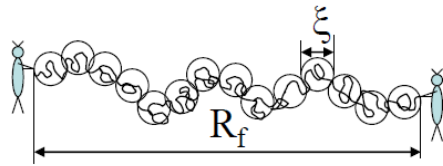
Nella catena ideale abbiamo visto che:

$$R_g = l N^{1/2}$$

Traducendo questo approccio alla descrizione con la dimensione del blob, ξ :

$$\xi \approx l g_N^{1/2}$$

Rappresentiamo ora la lunghezza elongata della catena, R_f , come:



$$R_f \approx \xi \frac{N}{g_N} \approx \frac{N l^2}{\xi} \approx \frac{R_{g,0}^2}{\xi}$$

Ne deriva che la dimensione del blob è:

$$\xi \approx \frac{R_{g,0}^2}{R_f}$$

Consideriamo ora che la forza estensionale possa essere espressa come un contributo $k_B T$ diviso per la dimensione del blob ξ . Posso quindi scrivere che (eq. 11):

$$f \approx \frac{k_B T}{\xi} \approx \frac{k_B T}{R_{g,0}^2} R_f$$

Come già dimostrato, in questo caso, per una catena ideale ho una risposta elastica lineare.

Vediamo ora cosa otteniamo nel caso di una catena reale in condizioni semi-diluite.

Riprendiamo l'eq. 10:

$$R_g = l N^{3/5}$$

Posso esprimere la dimensione del blob come:

$$\xi = l g_N^{3/5}$$

Rappresentiamo ora la lunghezza elongata della catena, R_f , come:

$$R_f \approx \xi \frac{N}{g_N} \approx \frac{N l^3}{\xi^3} \approx \frac{R_g^{5/3}}{\xi^{2/3}}$$

Consideriamo ora che la forza estensionale possa essere espressa come un contributo $k_B T$ diviso per la dimensione del blob ξ . Posso quindi scrivere che (eq. 12):

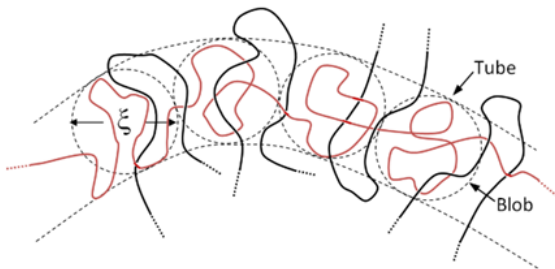
$$f \approx \frac{k_B T}{\xi} = \frac{k_B T}{R_g^2} R_f^{3/2} \quad \text{eq. 12}$$

In questo caso ho una risposta elastica non lineare.

Teoria della reptazione (reptation theory)

La teoria della reptazione descrive il moto delle catene polimeriche in un reticolo interavvolto (entangled) di dimensione ξ . La catena polimerica nel reticolo è vista come una catena confinata in un intorno densamente impaccato con altre catene polimeriche che, in un certo senso, formano un tubo all'interno del quale si può muovere la catena polimerica. La linea centrale del tubo segue la direzione della conformazione della catena. Gli spostamenti della catena possono avvenire solo per diffusione lungo la direzione del tubo.

Le interazioni a corto-raggio dei segmenti della catena causano l'accomodamento della catena all'interno del tubo. Questo vuol dire che la larghezza della catena è identica alla dimensione del reticolo, ξ , che è anche la dimensione media del blob. Le interazioni a lungo raggio provocano lo slittamento della catena, la reptazione (come un serpente) fino ad uscire dal tubo.



Il tubo virtuale è formato dalle molecole polimeriche che circondano e si intrecciano. Nonostante ogni molecola si muova costantemente, il tubo virtuale rimane praticamente invariato per tutto il tempo che la molecola ci mette a passare attraverso il tubo. Questo tempo è indicato come tempo di reptazione o tempo di rilassamento, τ_{rep} . Inoltre, il movimento delle catene confinate all'interno del contorno del tubo non è influenzato dalle molecole circostanti. Quindi, il modello del tubo è basato su due assunzioni:

- a) Il movimento di una singola molecola è indipendente dalle molecole circostanti, questo significa che non c'è movimento cooperativo delle molecole di polimero;

- b) Il movimento laterale delle molecole può essere trascurato, quindi le molecole stanno all'interno del tubo formato dalle catene circostanti.

Indichiamo con L la lunghezza curva del tubo, chiamato anche primitive path, che quindi descrive il percorso più breve tra i terminali della catena polimerica.

Descriviamo la catena reale attraverso un numero N_k di segmenti statistici di Kuhn ciascuno di lunghezza l_k . Abbiamo già definito la dimensione del blob come ξ . La lunghezza del tubo può essere rappresentata quindi come (eq. 13):

$$L \approx \frac{N}{g_N} \xi \quad \text{eq. 13}$$

Assumiamo un moto casuale (browniano). In questo caso possiamo correlare la lunghezza del tubo con il tempo di reptazione (eq. 14):

$$L^2 \approx D_t \tau_{rep} \quad \text{eq. 14}$$

Dove D_t è il coefficiente di diffusione che può essere calcolato tramite la relazione di Einstein:

$$D_t = \frac{k_B T}{\mu_t}$$

Dove μ_t è il coefficiente di frizione della catena che si muove all'interno del tubo ed è N volte più grande di quello della singola unità ripetitiva, $\mu_t = N\mu$. Il tempo necessario per la catena polimerica per uscire dal tubo è (eq. 15):

$$\tau_{rep} \approx \frac{L^2}{D_t} \approx N^3 \quad \text{eq. 15}$$

Possiamo correlare il tempo di reptazione con la viscosità del sistema in condizioni semi-diluite (eq. 16):

$$\tau_{rep} \approx \eta \approx N^3 \approx M^3 \quad \text{eq. 16}$$

Questa è la predizione della reptation theory. I risultati sperimentali sono in accordo abbastanza buono visto che prevedono una relazione del tipo:

$$\eta \approx M^{3.4}$$

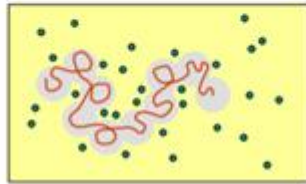
La differenza tra teoria e dati sperimentali è attribuita alle fluttuazioni della catena all'interno del tubo.

Una applicazione della teoria della reptazione è nell'elettroforesi di DNA (biased reptation model)

Reptation

de Gennes '71; Edwards '68

Gel fibres constrain chain, so that it can only diffuse longitudinally within a **tube**



Reptation

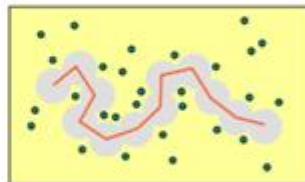
de Gennes '71; Edwards '68; Lerman & Frisch '82; Lumpkin & Zimm '82

Polymer of contour length L $\rightarrow$ primitive path of N segments $N = \frac{Lb}{a^2}$

longitudinal diffusion coeff. $D_s \sim \frac{kT}{N\zeta_a}$

$\rightarrow$ tube renewal time

$$\tau_{rep} \approx \frac{N^2 a^2}{D_s} \sim N^3 \tau_a$$



$\rightarrow$ diffusion coeff. of polymer $D \sim \frac{R^2}{\tau_{rep}} \sim \frac{1}{N^2}$

fluctuation-dissipation relation $\rightarrow v = \frac{F_{tot}}{\zeta_{tot}} \sim \frac{F_{tot} D}{kT} \sim \frac{1}{N}$

Si possono anche vedere i movimenti del DNA lungo il tubo

