

CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI POLIMERICI

Tecniche per polimeri in soluzione

a cura di

Mauro Aglietto
Roberta Bongiovanni
Alberto Mariani

Termodinamica statistica di polimeri in soluzione

Fabio Ganazzoli, Giuseppina Raffaini
Dipartimento di Chimica, Materiali, e Ingegneria Chimica 'G. Natta'
piazza Leonardo da Vinci 32, 20131-Milano
fabio.ganazzoli@polimi.it

1. Introduzione

Le proprietà chimico-fisiche dei polimeri possono essere descritte teoricamente usando i metodi della termodinamica statistica. Questi metodi permettono infatti di descrivere le proprietà di un campione grande di molecole, oppure le proprietà medie di una singola macromolecola tramite opportune medie statistiche fatte considerando il numero molto grande di unità ripetitive che la costituiscono e/o il numero molto grande di conformazioni accessibili¹⁻⁴. E' anche utile notare che, usando i postulati fondamentali della termodinamica statistica, queste medie possono essere calcolate considerando sia le conformazioni istantanee di un grande campione di molecole, sia le conformazioni assunte da una singola molecola in un lungo intervallo di tempo.

Molte proprietà chimico-fisiche di questi materiali dipendono dalla natura delle macromolecole formate da lunghe catene di unità ripetitive, mostrando così proprietà universali spesso descritte tramite leggi di potenza in funzione del numero di unità (e quindi della massa molare) per le proprietà statiche (le dimensioni molecolari, per esempio), o del tempo di osservazione per le proprietà dinamiche^{3, 4}. Questo comportamento universale, previsto dalla teoria e verificato dai dati sperimentali, richiede l'uso di opportune variabili ridotte che permettano di normalizzare i dati specifici di ogni polimero. Un caso analogo è quello dei gas reali, per i quali si ottiene un comportamento universale ben diverso da quello di un gas ideale riscaldando le variabili di stato (pressione e temperatura) tramite i corrispondenti valori nel punto critico.

Bisogna però aggiungere che esiste un'altra "variabile", consistente nella topologia molecolare⁵⁻⁷. Di solito, si considerano polimeri lineari, ma spesso si ottengono molecole ramificate, che possono essere volutamente sintetizzate con topologie opportune, come per esempio i polimeri a pettine o a stella, e molecole iper-ramificate come i dendrimeri. Alcuni esempi, brevemente discussi nel seguito, sono mostrati in Figura 1.

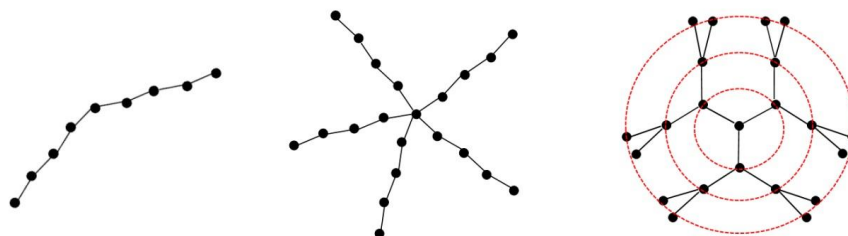


Figura 1: Topologia di un polimero lineare, di un polimero regolare a stella con cinque braccia, e di un dendrimero (le generazioni successive sono indicate dai cerchi concentrici)

Queste molecole, che possono essere oggi ottenute con un elevato controllo strutturale,

presentano un notevole interesse teorico al di là di quello estetico perché permettono spesso di mettere alla prova in dettaglio le teorie correnti. Viceversa, dal punto di vista pratico possono essere interessanti per le loro proprietà reologiche ad esempio come modificatori di viscosità con particolare resistenza alla degradazione ad elevate velocità di deformazione.

2. Proprietà conformazionali di una catena polimerica in soluzione

2.1 Catena liberamente snodata, liberamente rotante, vermiforme

La descrizione delle dimensioni di una macromolecola può essere fatta usando modelli semplificati come mostrato in Fig. 2 per una catena lineare. In questo caso, consideriamo $N+1$ unità ripetitive numerate sequenzialmente e connesse da N segmenti rigidi a cui associamo un vettore $\mathbf{l}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$, dove \mathbf{r}_i è il vettore posizione della i -esima unità rispetto all'origine di un sistema di riferimento arbitrario (Fig. 2). La distanza quadratica media testa-coda è quindi data da ^{1,2}:

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \right\rangle = Nl^2 + 2 \sum_{i<j} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle \quad (2.1.1)$$

in cui $l = |\mathbf{l}|$ è la lunghezza del vettore di legame. In una catena liberamente snodata, 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 $|i - j|$, ed in particolare

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 \quad (2.1.2)$$

Questa grandezza non è sperimentalmente accessibile, a differenza del raggio di girazione quadratico medio $\langle R_g^2 \rangle$, che può essere determinato con misure di scattering (luce, neutroni, o raggi X), e che è dato dalla distanza quadratica media delle unità ripetitive dal centro di massa. Assumendo che tutte le unità abbiano la stessa massa, si ha:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_i \langle (\mathbf{R}_i - \bar{\mathbf{R}})^2 \rangle = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i<j} \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (2.1.3)$$

in cui \mathbf{R}_i è il vettore posizione della 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 . Usando per $\langle r_{ij}^2 \rangle$ l'analogo della (2.1.2), per catene molto lunghe si ottiene:

$$\langle R_g^2 \rangle = Nl^2 / 6 = \langle R^2 \rangle / 6 \quad (2.1.4)$$

Un modello diverso come la catena liberamente rotante ^{1,2} permette di descrivere la rigidità locale tramite l'angolo θ formato da legami consecutivi (Figura 2). In questo caso, il prodotto scalare medio $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$ vale

$$\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|i-j|} \quad (2.1.5)$$

che sostituito nella (2.1.1) dà nel limite $N \rightarrow \infty$

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (2.1.6)$$

trascurando termini dell'ordine di N^{-1} . 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 risulta molto utile per macromolecole relativamente rigide come il DNA è quello della catena vermiforme di Porod-Kratky [2, 8], che è la versione continua di una catena liberamente rotante (Fig. 2). In questo modello, l'angolo θ fra vettori successivi tende a 0, mentre il numero di unità ripetitive aumenta all'infinito ($N \rightarrow \infty$) e 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, $\langle \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \rangle$ è ancora dato come caso limite della (2.1.5), ma la proiezione media del vettore testa-coda sulla direzione del primo legame (Fig. 2) vale:

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{I}_1 \rangle / l = l_{\text{pers}} \left(1 - e^{-L/l_{\text{pers}}} \right) \quad (2.1.7)$$

dove l_{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 testa-coda ed il raggio di girazione quadratico medio sono dati da:

$$\langle R^2 \rangle = 2 L l_{\text{pers}} - 2 l_{\text{pers}}^2 \left(1 - e^{-L/l_{\text{pers}}} \right) \quad (2.1.8)$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{L l_{\text{pers}}}{3} - l_{\text{pers}}^2 + 2 \frac{l_{\text{pers}}^3}{L} - 2 \frac{l_{\text{pers}}^4}{L^2} \left(1 - e^{-L/l_{\text{pers}}} \right) \quad (2.1.9)$$

È interessante notare i due casi limite. 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 $\langle R_g^2 \rangle = L^2 / 12$ per cui 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.

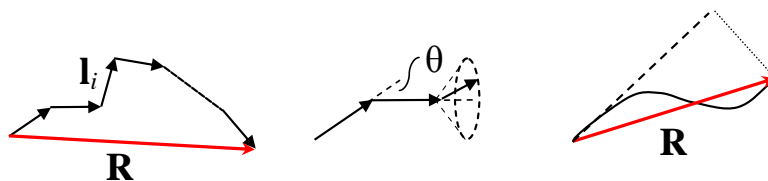


Figura 2: Da sinistra a destra: esempi di una catena liberamente snodata, liberamente rotante con angolo fisso θ (l'angolo di legame vale $\pi - \theta$ rad) e vermiforme. Il vettore testa-coda \mathbf{R} è indicato in rosso. Nella catena liberamente rotante (Fig. 2 al centro) il terzo vettore di legame si trova sulla superficie laterale di un cono il cui asse coincide con la direzione del vettore precedente ed in cui l'angolo al vertice è uguale a 2θ

Le relazioni viste fin qui considerano una soluzione ideale, ottenuta per ciascun solvente alla temperatura Θ , come descritto nel seguito. Prima di descrivere i casi non ideali di enorme importanza pratica, consideriamo i polimeri ramificati a stella ed i dendrimeri.

2.2 La topologia di una macromolecola: polimeri a stella e dendrimeri

In questi sistemi ramificati, a parità del numero di unità ripetitive $N + 1$ presenti, le dimensioni globali dipendono dalla funzionalità dei punti di ramificazione f e quindi dal numero di unità N/f presenti in ciascun braccio (polimeri a stella), ed inoltre dalla generazione G e dal numero di segmenti fra punti di ramificazione successivi (dendrimeri), come mostrato in Figura 3. In questo paragrafo si considererà solo il modello di catena liberamente snodata per concentrare l'attenzione sull'effetto della topologia. In un polimero a stella regolare, secondo la (2.1.2) la distanza quadratica media fra l'unità centrale e l'estremo di ciascun braccio è data da $(N/f) l^2$. E' però più importante considerare il raggio di girazione quadratico medio. Notiamo incidentalmente che la posizione del centro di massa non coincide col punto di ramificazione centrale, anche se la distanza tra di essi diminuisce al crescere di f . Conviene definire il rapporto topologico $g_{Rg} = \langle R_g^2 \rangle_{\text{star}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{lin}}$ che dà una misura del grado di compattezza della stella rispetto al lineare a parità di massa molare, e quindi di N . Il risultato è:

$$g_{Rg} = (3f - 2) / f^2 \quad (2.2.1)$$

Dato che $g_{Rg} < 1$ (a parte il caso banale in cui $f = 1$ o 2 , che corrisponde ad una catena lineare), si ottiene il risultato intuitivo che un polimero ramificato a stella diventa sempre più compatto rispetto al lineare al crescere di f . Inoltre, risulta anche che i polimeri a stella hanno la stessa dipendenza da N delle catene lineari.

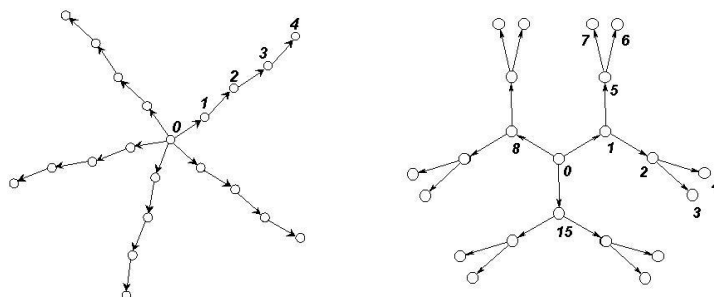


Figura 3: Esempio di un polimero a stella (a sinistra) con $f = 5$ braccia e $N/f = 4$ unità ripetitive per braccio, e di un dendrimero (a destra) della terza generazione ($G = 3$) con $f = 3$, $m = 2$ (vedi testo), $P = 1$ segmenti fra punti di ramificazione successivi

Diverso è invece il caso dei dendrimeri, in cui il numero di unità ripetitive cresce esponenzialmente con la generazione G . Indicando con f la funzionalità dell'unità centrale, con m l'ordine della ramificazione (cioè il numero di rami che escono dal tronco) e con P il numero di segmenti fra punti di ramificazione adiacenti (Figura 3), il numero totale di unità ripetitive è

$$N + 1 = 1 + f \cdot P \cdot \frac{m^{G+1} - 1}{m - 1} \quad (2.2.2)$$

Questa espressione mostra che il numero di unità ripetitive cresce esponenzialmente con G . È interessante notare poi che la distanza quadratica media fra l'unità centrale e l'estremità di un ramo è data da $P(G+1) l^2$, mentre il raggio di girazione ha un'espressione complicata⁹. Limitandosi al caso in cui $N \rightarrow \infty$, che corrisponde a $G \gg 1$, si ottiene il risultato semplice

$$\langle R_g^2 \rangle = P(G + 1) l^2 \quad (2.2.3)$$

che è quindi uguale alle dimensioni di un braccio (o albero). Usando in questo limite la (2.2.2), si ottiene quindi $\langle R_g^2 \rangle \propto \ln N$, che mostra come i dendrimeri siano completamente distinti dai polimeri lineari e a stella (o a pettine), appartenendo ad una diversa classe di universalità. Infatti, in queste macromolecole la densità media d di unità ripetitive tende a zero all'aumentare della massa molare in quanto $d = N / R_g^3 \propto N / N^{3/2} = N^{-1/2}$, mentre in un dendrimero la densità d diverge in quanto $d = N / R_g^3 \propto N / (\ln N)^{3/2}$, così che $d \rightarrow \infty$ se $N \rightarrow \infty$. Questa conclusione del tutto generale mostra che la generazione G ha un limite superiore, dopo il quale un dendrimero non può crescere ulteriormente.

3. Termodinamica delle soluzioni polimeriche

3.1 La teoria di Flory-Huggins

Per descrivere nel modo più semplice le soluzioni polimeriche secondo la teoria di Flory-Huggins^{8,10}, conviene partire dal caso in cui il soluto sia formato da molecole piccole, con dimensioni simili a quelle del solvente. In termodinamica classica, si definisce come ideale una soluzione in cui l'entalpia di mescolamento è nulla, cioè $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Visto che l'energia libera di Gibbs è data da $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$, a $T, P = \text{cost}$, in una soluzione ideale si ha mescolamento se $\Delta G_{\text{mix}} < 0$, per cui $\Delta S_{\text{mix}} > 0$. L'entropia di mescolamento può essere calcolata in termodinamica statistica considerando un semplice modello reticolare con una distribuzione casuale delle molecole, come mostrato in Figura 4.

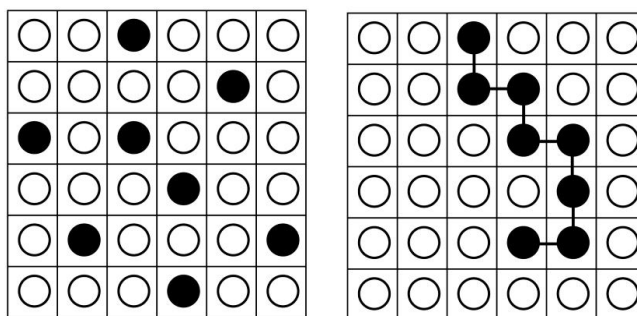


Figura 4: Modello reticolare in due dimensioni di una soluzione ideale di molecole "piccole" (cerchi pieni a sinistra) e di una catena polimerica (a destra)

Usando l'equazione di Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$, in cui Ω indica il numero di microstati accessibili, si può scrivere

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B [\ln \Omega_{12} - (\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2)] = k_B \ln \Omega_{12} \quad (3.1.1)$$

in cui i pedici 1 e 2 indicano rispettivamente il solvente ed il soluto, e il pedice 12 la soluzione, e nell'ultima uguaglianza si assume che le particelle di soluto e di solvente siano indistinguibili. Usando quindi il calcolo combinatoriale, si ottiene:

$$\Omega_{12} = \frac{(\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2)!}{\mathcal{N}_1! \mathcal{N}_2!} \quad (3.1.2)$$

in cui $\mathcal{N}_{1,2}$ è il numero di molecole di ciascun tipo. Con l'approssimazione di Stirling $\ln N! = N \ln N - N$, valida per $N \gg 1$, si ricava:

Termodinamica statistica di polimeri in soluzione

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.1.3)$$

in cui n_1 e n_2 sono le moli di soluto e solvente, e x_1 e x_2 le corrispondenti frazioni molari. Si ricava quindi per la soluzione ideale $\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$.

Si può ora calcolare il potenziale chimico $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j}$, e quindi l'eccesso di potenziale chimico del solvente in soluzione μ_1 rispetto al solvente puro μ_1° :

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = RT \ln x_1. \quad (3.1.4)$$

All'equilibrio, il potenziale chimico di ciascuna sostanza deve essere uguale in tutte le fasi, il che permette di calcolare la pressione osmotica di una soluzione separata dal solvente puro tramite una membrana semipermeabile. Infatti, all'equilibrio il potenziale chimico del solvente deve essere lo stesso dalle due parti della membrana:

$$\mu_1^\circ = \mu_1 + \int_{P_{\text{est}}}^{P_{\text{est}} + \Pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T,n_1,n_2} dP \quad (3.1.5)$$

in cui la derivata parziale vale $\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_{1,2}} = \bar{V}_1$, il volume parziale molare del solvente.

Si ottiene quindi:

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = -\Pi \bar{V}_1 = RT \ln x_1 \quad (3.1.6)$$

e dato che in soluzione diluita $\ln x_1 = \ln (1 - x_2) \cong -x_2$ si ha l'equazione di van 't Hoff

$$\Pi \cong \frac{RT}{V_1} x_2 \cong \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1} \cong \frac{n_2}{V} RT = c \frac{RT}{M_2} \quad (3.1.7)$$

in cui c è la concentrazione in massa per unità di volume del soluto di massa molare M_2 .

Se il soluto è formato da catene polimeriche che comprendono N_2 unità ripetitive, la teoria di Flory–Huggins esprime il termine combinatorio in modo da tener conto che sono le unità ripetitive ad avere dimensioni simili a quelle di una molecola di solvente. In questo caso, il termine combinatorio dell'entropia di mescolamento diventa:

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B [\ln \Omega_{12} - (\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2)] = k_B \ln \frac{\Omega_{12}}{\Omega_2} \quad (3.1.8)$$

in quanto la catena polimerica ha un'elevata libertà conformazionale descritta con Ω_2 microstati. Inoltre, in un modello reticolare le N_2 molecole, formate da N_2 unità ripetitive, hanno un totale di $N_2 \cdot N_2$ unità ripetitive che occupano altrettanti siti reticolari. Assumendo che la conformazione del polimero resti invariata si può ottenere:

$$\frac{\Omega_{12}}{\Omega_2} \cong \left(\frac{\mathcal{N}_1 + N_2 \mathcal{N}_2}{\mathcal{N}_1} \right)^{\mathcal{N}_1} \left(\frac{\mathcal{N}_1 + N_2 \mathcal{N}_2}{N_2 \mathcal{N}_2} \right)^{\mathcal{N}_2} \quad (3.1.9)$$

da cui, usando le frazioni in volume $\varphi_1 = \mathcal{N}_1 / (\mathcal{N}_1 + N_2 \mathcal{N}_2)$ e $\varphi_2 = N_2 \mathcal{N}_2 / (\mathcal{N}_1 + N_2 \mathcal{N}_2)$ si ha

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (3.1.10)$$

Si noti che in questo caso il termine combinatoriale dipende ancora semplicemente dal numero di "siti" occupati dal soluto e dal solvente, tenendo però conto del numero totale delle unità ripetitive presenti.

Normalmente, per soluzioni reali, ed in particolare polimeriche, bisogna tener conto anche di un termine di interazione soluto-solvente. Questo termine, introdotto inizialmente

in termini puramente energetici di entalpia di mescolamento per descrivere la solvatazione del soluto, è stato poi interpretato come dovuto ad un contributo di energia libera $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{int}}$ per via del contributo entropico del solvente che può localmente strutturarsi in vicinanza del soluto, e per la diminuzione del numero di microstati accessibili della catena polimerica dovuta alla sua espansione rispetto al caso ideale, indotta ancora una volta dalla solvatazione. $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{int}}$ può essere scritto come:

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{int}} = \Delta g_{12} (z - 2) N_2 \varphi_1 \quad (3.1.11)$$

in cui z è il numero di coordinazione del reticolo e $z - 2$ tiene conto dei siti adiacenti alla generica unità ripetitiva occupati da quelle adiacenti connesse nella catene che non sono quindi accessibili al solvente, mentre

$$\Delta g_{12} = g_{12} - \frac{1}{2} (g_{11} + g_{22}) \quad (3.1.12)$$

è l'energia libera di interazioni fra una unità ripetitiva e una molecola di solvente. Utilizzando l'eguaglianza $N_2 \varphi_1 = N_1 \varphi_2$ per il numero di interazioni fra le unità ripetitive e le molecole di solvente, e definendo il parametro χ come

$$\chi = (z - 2) \Delta g_{12} / k_B T \cong \chi_H + \chi_S = a / T - b \quad (3.1.13)$$

formato cioè da un termine entalpico ed uno entropico, si può finalmente scrivere per l'energia libera totale di mescolamento

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi) \quad (3.1.14)$$

Si noti che in base alla definizione, e assumendo che $a, b > 0$, χ diminuisce all'aumentare di T . Inoltre, questa espressione risulta essere in ragionevole accordo con i dati sperimentali nel caso di soluzioni concentrate, in cui la frazione in volume di polimero φ_2 è grande, mentre è solo approssimata per soluzioni diluite, in cui $\varphi_2 \ll 1$. Usando l'eq. (3.1.13) e procedendo in analogia a quanto fatto in precedenza, si ottiene:

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_1^\circ &= - \Pi \bar{V}_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \\ &= RT \left(\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{N_2} \right) \varphi_2 + \varphi_2^2 \chi \right) \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

In soluzione diluita, si può porre $\ln \varphi_1 = \ln (1 - \varphi_2) \cong - \varphi_2 - \varphi_2^2/2 - \dots$, da cui

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = - \Pi \bar{V}_1 = -RT \frac{\varphi_2}{N_2} + RT (\chi - \frac{1}{2}) \varphi_2^2 + \dots \quad (3.1.16)$$

Nell'espressione finale, il primo termine corrisponde alla soluzione ideale, ed il secondo alla specifica interazione polimero-solvente. Si noti che per $\chi = \frac{1}{2}$ la soluzione mostra un comportamento (pseudo) ideale ad una specifica temperatura Θ caratteristica di ciascuna coppia polimero-solvente.

In soluzione diluita si può anche porre, in prima approssimazione, $\frac{\varphi_2}{N_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$ e $\bar{V}_1 \cong V_2$ (per

unità ripetitiva), ottenendo così la relazione fondamentale:

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M} + A_2 c \right] \quad (3.1.17)$$

in cui M è la massa molare del soluto, mentre $A_2 \propto (\frac{1}{2} - \chi)$ è il secondo coefficiente del viriale: si noti infatti che, trascurando termini di ordine superiore, la pressione osmotica dipende da un termine ideale proporzionale alla concentrazione c (per cui dipende

linearmente dal numero di molecole del soluto), e da un secondo termine proporzionale a c^2 , quindi dalla probabilità di interazione fra coppie di molecole. Quindi, ne consegue anche che, in caso di polidispersità, la massa molare M del polimero viene semplicemente sostituita dalla sua media numerale \bar{M}_n .

Se quindi si riporta in un grafico la pressione osmotica, normalizzata per cRT , in funzione della concentrazione c (espressa come massa per unità di volume), per soluzioni sufficientemente diluite si ottiene una retta (Figura 5) la cui intercetta è il reciproco di M (o meglio, di \bar{M}_n) e la pendenza è il secondo coefficiente del viriale A_2 .

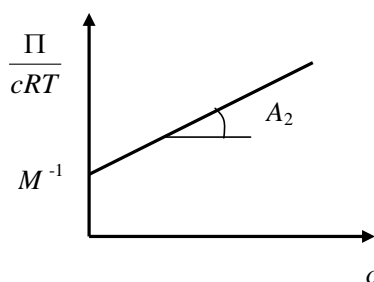


Figura: 5 La pressione osmotica Π riportata come $\Pi/(cRT)$ in funzione di c per una soluzione in buon solvente

In una soluzione ideale, il secondo coefficiente del viriale A_2 si annulla, per cui si può definire l'eccesso di pressione osmotica Π_{ecc} rispetto a questo caso ideale. Per quanto detto sopra, e usando la (3.1.13), si può scrivere:

$$\Pi_{\text{ecc}} \propto A_2 \propto (\frac{1}{2} - \chi) \propto \frac{T - \Theta}{T} \quad (3.1.18)$$

Ci sono quindi tre casi possibili:

1. $\chi = \frac{1}{2}$, ottenuto a $T = \Theta$, per cui $A_2 = 0$, $\Pi_{\text{ecc}} = 0$ e $\mu_1 = \mu_1^{\text{ideale}}$. Questo è lo stato (pseudo) **ideale** in cui le interazioni fra due diverse molecole (termine in c^2 della pressione osmotica) dovute alle interazioni attrattive (per es., dovute alle forze di dispersione) si cancellano con quelle repulsive di covolume. Si noti che la temperatura in cui si realizza questa situazione ha forti analogie con la temperatura di Boyle dei gas reali, alla quale essi mostrano un comportamento pseudo-ideale.
2. $\chi < \frac{1}{2}$, ottenuto per $T > \Theta$, per cui $A_2 > 0$, $\Pi_{\text{ecc}} > 0$ e $\mu_1 < \mu_1^{\text{ideale}}$. Questo è lo stato di **buon solvente**, in cui si ha una buona solvatazione del polimero, ed il solvente tende a diluire la soluzione polimerica.
3. $\chi > \frac{1}{2}$, ottenuto per $T < \Theta$, per cui $A_2 < 0$, $\Pi_{\text{ecc}} < 0$ e $\mu_1 > \mu_1^{\text{ideale}}$. Questo è lo stato di **cattivo solvente** in cui il solvente ed il polimero tendono a smiscelarsi, cioè il solvente tende a fuggire dalla soluzione polimerica.

C'è un'altra conseguenza importante delle relazioni (3.1.14) e (3.1.15) che si ottiene in soluzioni binarie e che prevede lo smiscelamento in due fasi all'equilibrio nelle quali il potenziale chimico di ciascun componente è lo stesso. Imponendo che $\partial\mu_1/\partial\phi_2 = \partial^2\mu_1/\partial\phi_2^2 = 0$, si hanno le condizioni critiche a cui si ha separazione di fase, cioè:

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + N_2^{1/2}} \cong N_2^{-1/2} \quad (3.1.19)$$

$$\chi_c = \frac{(1 + N_2^{1/2})^2}{2N_2} \cong \frac{1}{2} + \frac{1}{N_2^{1/2}} \quad (3.1.20)$$

In altre parole, le condizioni critiche si presentano per frazioni in volume molto basse ed in condizioni di cattivo solvente, in quanto dalla (3.1.20) si ha $\chi > 1/2$, mentre la T critica tende a coincidere con la temperatura Θ nel limite di massa molare infinita. Per temperature inferiori a quella critica, si ottiene quindi la coesistenza di due fasi, una semidiluita con una elevata frazione in volume del polimero ed una molto diluita di catene collassate per le forti interazioni attrattive fra le unità ripetitive di una singola catena (Figura 6). Questo risultato giustifica la possibile procedura di separazione di un polimero polidisperso in base alla massa molare per precipitazione frazionata.

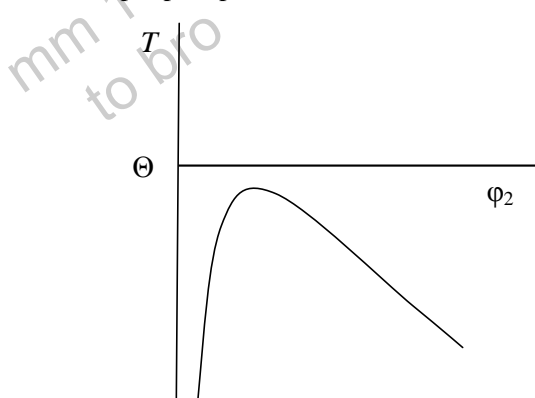


Figura 6: Diagramma di stato di una catena polimerica in soluzione diluita. Il caso di un buon solvente si ha per $T > \Theta$, mentre in cattivo solvente si ha la separazione di fase, e la curva indica a ciascuna T la frazione in volume nella fase diluita con catene collassate (a sinistra del massimo) e nella fase semi-diluita (a destra del massimo)

3.2 La catena singola in buon solvente e il volume escluso

A $T > \Theta$, la catena polimerica interagisce favorevolmente col solvente, che la solvata e ne provoca l'espansione rispetto al caso ideale, descritto in buona approssimazione dai risultati del par. 2. Dal punto di vista termodinamico, questo provoca un rigonfiamento osmotico della macromolecola legato alla differenza fra il potenziale chimico del solvente puro e del solvente nella zona pervasa dalla molecola in soluzione diluita (Fig. 7). Questo fenomeno può anche essere trattato con un modello apparentemente più semplice: infatti, in una catena flessibile il percorso della catena non può essere assimilato a quello di un semplice cammino casuale (random walk), come fatto implicitamente nel par. 2, perché la traiettoria di questo cammino permette di passare nuovamente in uno stesso sito. Per quanto poco probabile, questo fatto non è possibile in una catena polimerica in cui le unità ripetitive hanno un loro volume proprio (il covolume). La traiettoria deve quindi corrispondere al cosiddetto Self-Avoiding Walk (SAW) in cui ogni segmento deve evitare di sovrapporsi nello spazio a tutti gli altri, anche a quelli topologicamente molto lontani. Questa sovrapposizione può essere evitata tramite un'espansione della catena rispetto al caso ideale, a cui però corrisponde una sua perdita entropica che impedisce un eccessivo rigonfiamento.

Lo studio dei SAW è un problema molto importante nella termodinamica statistica che

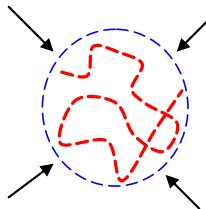


Figura 7: Schema del rigonfiamento osmotico dovuto al solvente che tende a diluire le unità ripetitive nella zona pervasa dalla catena polimerica (curva tratteggiata)

nel caso di polimeri in soluzione diluita venne affrontato da Flory in modo approssimato ma sorprendentemente efficace con un modello reticolare di campo medio. L'espansione della catena viene descritta tramite il coefficiente di espansione α , definito come

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_{\Theta}} \quad \langle R^2 \rangle_{\Theta} = N_2 l^2 \quad (3.2.1)$$

in cui N_2 è il numero di unità ripetitive della catena. Considerando il caso più generale in cui il solvente può essere costituito a sua volta da altre macromolecole formate da N_1 unità ripetitive, la teoria di Flory esprime l'energia libera complessiva tramite le entropie combinatoriali del solvente e della macromolecola in soluzione diluita che si espande (e che dà luogo ad una forza elastica che si oppone alla deformazione rispetto allo stato Θ), e dell'energia libera di interazione polimero-solvente ¹¹. Minimizzando l'energia libera rispetto ad α , si ottiene l'equazione di Flory:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C \left(\frac{1}{N_1} - 2\chi \right) \sqrt{N_2} \quad (3.2.2)$$

in cui C è una costante dell'ordine dell'unità.

In questa equazione, ci sono alcuni casi limite molto importanti.

- 1 Per un sistema atermico in cui $\chi = 0$, se $N_1 = 1$ si ha il caso di un puro SAW. Nel caso in cui si abbia un solvente polimerico in cui $N_1 \rightarrow \infty$ si ottiene $\alpha^2 = 1$: questo è il caso di una catena polimerica in massa in assenza di solvente, che quindi assume le dimensioni di una catena ideale, senza nessun guadagno ad espandersi a spese delle altre catene che perderebbero libertà conformazionale. Questo risultato è in pieno accordo con i dati sperimentali.
- 2 Se il solvente è costituito da molecole "piccole", si ha $N_1 = 1$, per cui, usando l'ultima relazione della (3.1.18), si ha:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \sqrt{N_2} \propto \frac{T - \Theta}{T} \sqrt{N_2} = z \quad (3.2.3)$$

dove z è la variabile universale che determina l'espansione di catena. Se poi $T = \Theta$, cioè $\chi = 1/2$ si ricava che $\alpha = 1$, per cui ancora la catena ha le dimensioni di una catena ideale, come ci si attende in una soluzione (pseudo) ideale. Si noti però che in questo caso $\chi = 1/2$, per cui $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{int}} \neq 0$: l'interazione polimero-solvente è debolmente sfavorita per compensare la tendenza ad espandersi come richiesto per evitare l'autointersezione (SAW). Viceversa, se $T \gg \Theta$ (cioè $\chi < 1/2$) si ricava $\alpha > 1$, cioè la catena risulta fortemente espansa nel buon solvente, e si ha asintoticamente $\alpha^5 \propto \sqrt{N}$, per cui $\alpha^2 \propto N^{1/5}$. Dalla definizione di α^2 nella (3.2.1) si ottiene infine

$$\langle R^2 \rangle = \alpha^2 N l^2 \propto N^v \quad (3.2.4)$$

(con N invece di N_2) in cui ν è l'esponente di Flory. Questo esponente assume quindi il valore $1/2$ in soluzione ideale (stato Θ), ed il valore $3/5$ in buon solvente. Bisogna aggiungere che la miglior stima corrente³ di questo esponente per catena infinita è $\nu \cong 0.588$, con una modesta correzione rispetto al valore previsto da Flory.

Inoltre, qualsiasi dimensione lineare della catena deve essere asintoticamente proporzionale a N^ν , per cui in particolare $\langle R_g^2 \rangle \propto N^{2\nu}$. Siccome, però, l'espansione di catena non è affine, ma aumenta all'aumentare della lunghezza di catena, si ottiene anche un leggero aumento del rapporto $\langle R^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ rispetto al valore 6 in condizioni ideali fino ad un valore pari a circa 6.2. Per lo stesso motivo, si ottiene anche che l'espansione di un polimero a stella è maggiore che per un polimero lineare a causa della maggior densità di unità ripetitive imposte anche dalla topologia molecolare. Resta però il fatto che nei polimeri ramificati a stella il comportamento asintotico per $N \rightarrow \infty$ è analogo a quello dei polimeri lineari, in particolare l'esponente ν di Flory è lo stesso. Diverso è il caso dei dendrimeri, in cui l'espansione è molto elevata, a causa della densità intramolecolare imposta dalla connettività molecolare, ma essa tende a saturarsi ad un coefficiente di espansione finito. Questo fatto nasce spontaneamente dal limite imposto alla crescita molecolare discusso al par. 2.2 che determina una lunghezza finita e relativamente modesta ai singoli rami della molecola. Maggiori dettagli sono riportati nei riferimenti^{12, 13}.

4. La dinamica di una catena in soluzione

La dinamica di una catena polimerica in soluzione descrive il comportamento di una molecola soggetta alle fluttuazioni termiche presenti all'equilibrio, ma è anche importante per caratterizzare la risposta di un materiale polimerico in soluzione o in massa sia a tempi lunghi, in cui si studia il comportamento globale, sia a tempi brevi o a frequenze elevate quando si esplora la risposta della catena stessa su scale relativamente locali. In questo caso, concentrando la nostra attenzione sulla dinamica complessiva o intramolecolare su scale più grandi di quella atomica, si può ancora studiare la dinamica di una catena polimerica usando un modello molto generale che però ne cattura le caratteristiche essenziali, come descritto nel paragrafo seguente.

4.1 La teoria di Rouse-Zimm generalizzata

Il modello di catena polimerica adottato da Rouse e Zimm è quello di una catena liberamente snodata descritta nel par. 2.1, in cui però si immagina che sia la massa sia l'attrito col solvente siano concentrati in opportune palline (o "bead"), collegate fra di loro da molle ideali (o "spring") che seguono la legge di Hooke (Figura 8). In questo modo, le molle permettono di trasmettere le forze lungo la catena stessa. Per quanto approssimata, questa descrizione a "grana grossa" (o "coarse grained") permette un'analisi accurata della dinamica di una catena polimerica esattamente come fatto in precedenza per le proprietà conformazionali di equilibrio.

Dal punto di vista teorico, la dinamica di questa catena polimerica formata da un insieme di oscillatori armonici accoppiati che si trovano immersi in un liquido può essere studiata in modo relativamente semplice con l'equazione di Langevin, trascurando i moti estremamente localizzati (per esempio quelli vibrazionali) in cui il modello stesso non è applicabile.

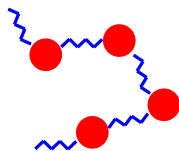


Figura 8: Modello schematico di una catena a palline e molle ideali

L'equazione di Langevin è un'equazione stocastica che descrive il bilancio delle forze agenti su una particella, assieme alle forze casuali. Applicandola ad una qualsiasi unità ripetitiva di una catena polimerica, si può scrivere questo bilancio di forze per la pallina i -sima come segue:

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\underbrace{\zeta(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}'_i)}_{\text{forza di attrito}} - \underbrace{\nabla_i U}_{\text{forze conservative (elastiche, ...)}} + \underbrace{\mathbf{F}_i}_{\text{forza Browniana}} \quad (4.1.1)$$

in cui m è la massa della pallina, e ζ è il coefficiente di attrito che permette di descrivere le forze non conservative di attrito che dipendono dalla velocità \mathbf{v}_i della pallina relativamente a quella del fluido nello stesso punto, \mathbf{v}'_i . Il termine $-\nabla_i U$ indica le forze conservative agenti sulla pallina, tra cui quella elastica intramolecolare dovuta alla deformazione delle molle che la legano a quelle adiacenti ($i \pm 1$), espresse tramite il gradiente di una energia potenziale. Infine, \mathbf{F}_i è la forza browniana casuale generata dalle collisioni casuali tra le molecole del solvente e quelle del soluto che restituisce alle particelle l'energia dissipata con l'attrito (descrive cioè il bagno termico in cui si trova la catena polimerica). Ciascun componente della forza browniana segue una distribuzione gaussiana con una media nulla, ed una ampiezza determinata dal teorema di Fluttuazione-Dissipazione:

$$\langle F_i(t) \rangle = 0 \quad (\text{nulla in media}) \quad (4.1.2a)$$

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{ij} \delta(t-t') \quad (\text{urti indipendenti}) \quad (4.1.2b)$$

Queste equazioni garantiscono la totale casualità delle collisioni fra le molecole del solvente con quelle del soluto (o con le unità ripetitive della macromolecola nel nostro caso), sia tramite la loro indipendenza fra bead diverse (imposta dal delta di Kronecker δ_{ij}), sia tramite l'indipendenza e la mancanza di correlazione fra urti successivi garantiti dalla delta di Dirac $\delta(t-t')$. Naturalmente, questo requisito impone anche l'assunzione di un campionamento discreto del tempo, ma su scale talmente piccole, come si mostrerà tra breve, da permettere una descrizione continua della dinamica complessiva ed intramolecolare delle catene polimeriche nella maggior parte dei casi di interesse.

In aggiunta a queste considerazioni generali sul significato ed i limiti di applicabilità dell'equazione di Langevin, notiamo che essa è comunque un'equazione stocastica differenziale, e quindi continua, applicabile solo su una scala di tempo maggiore di quello che passa fra due urti successivi delle molecole di solvente con una unità ripetitiva. Dato però che questo intervallo è estremamente corto (dell'ordine dei femtosecondi), l'equazione di Langevin descrive molto bene i moti intramolecolari segmentali e collettivi delle catene polimeriche.

Prima di risolvere l'eq. (4.1.1), bisogna considerare più in dettaglio la velocità del fluido \mathbf{v}' . Infatti, possiamo considerare un caso limite in cui essa non sia modificata dalla presenza

del soluto (Fig. 9, a sinistra): si parla allora del limite di Rouse del drenaggio libero (“free draining”). Invece, se consideriamo che la velocità del fluido (un solvente liquido incompressibile) è modificata dalla dinamica intramolecolare della catena, che intrappola almeno in parte il solvente (Fig. 9 destra) otteniamo il limite di Zimm, in cui domina l’interazione idrodinamica che descrive questo effetto e che riflette meglio la situazione reale.

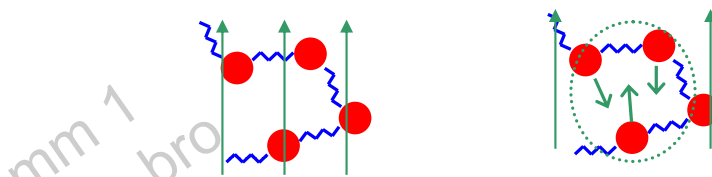


Figura 9: Il campo di velocità del solvente indicato dalle frecce verdi per una catena bead-and-spring nel limite di Rouse di drenaggio libero (“free draining”) a sinistra, e nel limite di Zimm di interazione idrodinamica dominante a destra

La trattazione rigorosa nel continuo richiederebbe lo studio della completa equazione fluido-dinamica di Navier-Stokes, ma si può semplificare l’analisi nei casi di interesse pratico considerando una scala di osservazione più grande delle singole unità ripetitive della catena polimerica, ed opportune condizioni al contorno. In questo caso, l’interazione idrodinamica può essere espressa come una modificazione della velocità del fluido tramite il tensore di Oseen premediato (in cui cioè si considera l’effetto della conformazione media):

$$v'_i = v_i^0 + \frac{1}{6\pi\eta_s} \sum_{j \neq i} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle f_{j, \text{elastica}} \quad (4.1.3)$$

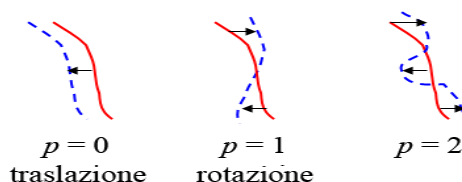
in cui η_s è la viscosità del solvente e $f_{j, \text{elastica}}$ è la forza elastica agente sulla j -sima pallina dovuta, in generale, a tutte le altre palline della catena (si veda dopo), e si può porre $\left\langle r_{ij}^{-1} \right\rangle = \left(6 / \pi \left\langle r_{ij}^2 \right\rangle \right)^{1/2}$ se si assume una distribuzione Gaussiana delle distanze. Si noti che la dipendenza dal reciproco delle distanze fra le palline, analoga a quella dell’energia potenziale elettrostatica fra cariche, fa sì che questa sia un’interazione a lungo raggio molto importante.

Tornando ora all’equazione di Langevin scritta per una generica pallina che si trova in un comune solvente, notiamo che il termine inerziale è completamente trascurabile, dato che si ha in pratica $m/\zeta \sim 10^{-13}$ s e che quindi servirebbe in linea di principio solo per moti vibrazionali molto locali, interni al monomero (dove però entra in gioco la quantizzazione dei livelli vibrazionali). Inoltre, possiamo considerare il modello più semplice di una catena completamente flessibile in cui la direzione di due molle adiacenti è completamente indipendente (valido comunque su scale sufficientemente grandi, quando la lunghezza di contorno è più grande della lunghezza di persistenza). In questo caso, la forza elastica agente sulla generica pallina è semplicemente proporzionale alla variazione della lunghezza delle due molle adiacenti secondo la legge di Hook delle molle ideali:

$$f_{i, \text{elastica}} = - \frac{3k_B T}{l^2} [(r_i - r_{i-1}) - (r_{i+1} - r_i)] \quad (4.1.4)$$

Si vede da questa espressione che le equazioni dinamiche delle varie palline sono accoppiate

tra di loro. Per disaccoppiarle, si può effettuare una trasformazione delle variabili che descrivono la posizione relativa delle particelle in nuove variabili che descrivono il loro moto indipendente su scale diverse. Si ottiene così una descrizione in modi normali di movimento secondo una procedura analoga a quella effettuata per esempio nella spettroscopia vibrazionale. Questa trasformazione può essere fatta analiticamente nel limite di Rouse, e solo numericamente nel caso più importante del limite di Zimm, anche se risulta che questi modi normali sono sostanzialmente gli stessi. Questi modi normali sono caratterizzati da un indice $p = 0, 1, 2, \dots$: il modo $p = 0$ descrive il moto puramente traslazionale dell'intera catena, mentre gli altri modi descrivono il movimento in fase (coordinato) di $\sim N/p$ palline. Ne consegue che i modi con indice p piccolo ($p \sim 1$) descrivono i moti collettivi, e quelli con p grande ($p \sim N$) i moti locali



I modi normali sono indipendenti, e ciascuno rilassa (cioè perde memoria della forma originale) in modo esponenziale col tempo come $\exp(-t/\tau_p)$, in cui il tempo di rilassamento τ_p dipende dalla flessibilità della catena e dall'interazione idrodinamica. Lo spettro dei tempi di rilassamento è dato in termini generali ed in unità di tempo $t_0 = \zeta l^2 / k_B T$ da una semplice legge di potenza del rapporto N/p (a parte i moti più fortemente localizzati). Si può perciò scrivere in generale:

$$\tau_p \propto (N/p)^\beta \tag{4.1.5}$$

in cui considerando una soluzione ideale allo stato Θ l'esponente β assume il valore $\beta = 2$ nel limite di Rouse del "free draining" e il valore $\beta = 3/2$ nel limite di Zimm di interazione idrodinamica dominante, che provoca una diminuzione dei tempi di rilassamento ed una loro variazione più lenta. In presenza di espansione di catena in un buon solvente, invece, l'esponente β assume valori più grandi, e cioè $\beta = 11/5$ nel limite di Rouse, e $\beta = 9/5$ nel limite di Zimm. Si può anche notare che più in generale gli esponenti appena riportati sono dati dalla relazione generale $\beta = 1 + 2\nu$ nel limite di Rouse, e $\beta = 3\nu$ nel limite di Zimm, dove ν è l'esponente di Flory ($\nu = 1/2$ nello stato Θ , e $\nu = 3/5$ in buon solvente).

Nel caso di polimeri a stella e di dendrimeri, la simmetria molecolare (in senso statistico) ed, in particolare, la simmetria centrale presente nelle strutture di Fig. 2 portano ad una degenerazione di alcuni tempi di rilassamento con una molteplicità legata alla topologia molecolare. Nel caso dei polimeri a stella, tutta l'informazione dinamica può essere ottenuta dalla catena lineare formata da due braccia, ciascuna di lunghezza N/f . La legge di potenza (4.1.5) è ancora valida, sostituendo N con N/f , ma distinguendo due casi: a) se l'indice p è pari, si hanno modi simmetrici che descrivono il moto cooperativo concertato di tutte le braccia incluso il punto di ramificazione, per cui questi modi hanno molteplicità unitaria; b) se l'indice p è dispari, si hanno modi antisimmetrici che descrivono il moto indipendente di ciascun braccio in cui il punto di ramificazione è un punto nodale, per cui questi moti hanno molteplicità $f - 1$. Il caso dei dendrimeri è più complesso a causa della struttura gerarchica della molecola, che si riflette in modo relativamente complicato nella

molteplicità dei modi, come descritto per esempio in ¹⁴.

Dallo spettro dei tempi di rilassamento si possono calcolare tutte le altre grandezze dinamiche di interesse, come riportato nel seguito.

4.2 Le proprietà dinamiche globali: viscosità intrinseca e coefficiente di diffusione

Il coefficiente di viscosità, o viscosità, η è data dal rapporto fra lo sforzo di taglio applicato alla soluzione e la velocità di deformazione. Qui ci si limiterà al caso della viscosità newtoniana in cui η è indipendente dalla velocità di deformazione applicata (bassa velocità di deformazione), ma conviene introdurre subito la possibilità di una deformazione oscillante con una frequenza ω . Data la natura viscoelastica dei polimeri, si misura allora una viscosità dinamica con un ritardo di fase rispetto alla frequenza applicata. Si può quindi scrivere:

$$\eta(\omega) = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega) \quad (4.2.1)$$

in cui η' è la risposta puramente dissipativa che nel limite $\omega \rightarrow 0$ dà la consueta viscosità, mentre η'' è la risposta sfasata di 90° (come indicato dall'unità immaginaria i) che corrisponde alla risposta elastica. I dati sperimentali sono spesso riportati e analizzati tramite il modulo complesso $G(\omega)$, dato da

$$G(\omega) = i\omega \eta(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (4.2.2)$$

in cui G' dà la risposta elastica e G'' la risposta dissipativa viscosa.

Nel modello di Rouse-Zimm, si ottiene

$$\eta(\omega) = \eta_s + c \frac{RT}{M} \sum_p \frac{\tau_p/2}{1 + i\omega\tau_p/2} \quad (4.2.3)$$

in cui η_s è la viscosità del solvente puro. Le misure della normale viscosità ($\omega \rightarrow 0$) sono spesso riportate tramite la viscosità intrinseca, definita come:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c\eta_s} \quad (4.2.4)$$

per cui dalla (4.2.3) si ottiene

$$[\eta] = \frac{RT}{2M\eta_s} \sum_p \tau_p \quad (4.2.5)$$

Usando i tempi di rilassamento ricavati prima, ed in particolare la (4.1.5) si ha la relazione generale:

$$[\eta] \propto N^{\beta-1} \quad (4.2.6)$$

Allo stato Θ quindi si ottiene nel limite di Rouse $[\eta] \propto N \propto \langle R_g^2 \rangle$, e nel limite di Zimm $[\eta] \propto N^{1/2}$; mentre, nel caso del buon solvente si ha $[\eta] \propto N^{6/5} \propto \langle R_g^2 \rangle$ nel limite di Rouse e $[\eta] \propto N^{4/5}$ nel limite di Zimm. E' interessante notare la proporzionalità che si ottiene in ogni caso nel limite di Rouse del free draining fra la viscosità intrinseca ed il raggio di girazione quadratico medio, che vale in generale per tutte le topologie molecolari. Sperimentalmente, si osserva che in soluzione l'esponente che lega $[\eta]$ e M ($\propto N$) è sempre minore di 1, in buon accordo con la previsione del limite di Zimm. Questa relazione è spesso espressa tramite l'equazione di Mark - Howink - Sakurada

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (4.2.7)$$

in cui allo stato Θ si trova sempre $a = 0.5$, ed in buon solvente $a \approx 0.75$, in ragionevole

accordo con le previsioni teoriche nel limite di Zimm, mentre ci si aspetta che il valore previsto $a = 4/5 = 0.8$ possa essere raggiunto asintoticamente per valori di M molto maggiori di quelli correnti. Aggiungiamo infine che il risultato previsto nel limite di Rouse allo stato Θ ($a = 1$) è applicabile ai fusi di peso molecolare sufficientemente basso (in caso contrario si ottiene $\eta \propto M^{3.4}$ a causa degli "entanglement" fra le catene).

Il coefficiente di diffusione D misurato sperimentalmente è spesso analizzato in termini di una dimensione effettiva della catena tramite l'equazione di Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_H} \quad (4.2.8)$$

in cui si è definito il raggio idrodinamico R_H , che è un'altra dimensione caratteristica della catena polimerica. In altre parole, R_H è il raggio della sfera equivalente che in quel solvente e a quella T ha lo stesso coefficiente di diffusione della catena. Nella teoria di Rouse-Zimm appena esposta, si ottiene la stessa equazione, in cui R_H è dato da

$$R_H^{-1} = \frac{1}{N^2} \sum_{j \neq i} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (4.2.9)$$

in presenza di interazione idrodinamica (i valori medi del reciproco delle distanze possono essere calcolati come per l'eq. (4.1.3) assumendo una distribuzione gaussiana delle distanze fra le palline). Si ottiene quindi il risultato teorico $R_H \propto N^v$. Questo risultato è in accordo con i dati sperimentali nello stato Θ , in cui $v = 1/2$, mentre in un buon solvente il dato sperimentale suggerisce un esponente ≈ 0.55 invece del valore asintotico teorico di $3/5 = 0.6$, con una differenza simile a quella discussa dopo l'eq. (4.2.7).

4.3 La dinamica intramolecolare

La dinamica intramolecolare può essere misurata su diverse scale di tempo tramite proprietà meccaniche della soluzione sottoposta ad una deformazione oscillante di frequenza ω come già detto all'inizio del paragrafo precedente. I risultati sono spesso riportati in termini del modulo complesso G' e G'' in funzione di ω , e l'espressione generale di queste quantità in soluzione diluita entro la teoria di Rouse-Zimm è la seguente:

$$[G'] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{M}{cRT} G' = \sum_p \frac{(\omega\tau_p/2)^2}{1 + (\omega\tau_p/2)^2} \quad (4.3.1a)$$

$$[G''] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{M}{cRT} (G'' - \omega\eta_s) = \sum_p \frac{\omega\tau_p/2}{1 + (\omega\tau_p/2)^2} \quad (4.3.1b)$$

Il grafico di G' e G'' nei due casi limite di Rouse (drenaggio libero) e di Zimm (interazione idrodinamica dominante) è mostrato in Figura 10. Per tempi di osservazione molto lunghi, tali che $\omega\tau_1 \ll 1$, in cui τ_1 è il tempo di rilassamento più lungo, si ottiene in ogni caso $[G'] \propto \omega^2$ e $[G''] \propto \omega$, mentre per tempi intermedi tali che $\tau_1 \gg \omega^{-1} \gg \tau_N$ si misura la risposta intramolecolare. In particolare, scrivendo la (4.1.5) come $\tau_p = \tau_1 / p^\beta$, in cui $\tau_1 \propto N^\beta$, si ottiene che in questo intervallo di tempi la dipendenza dalla frequenza è

$$[G'] \propto [G''] \propto \omega^{1/\beta} \quad (4.3.2)$$

con una differenza quindi relativamente modesta tra lo stato Θ e lo stato di buon solvente. I grafici mostrati in Fig. 10 per il caso Θ sono in accordo con questi andamenti in intervalli opportuni di frequenza. Analogo accordo si ottiene nel caso del buon solvente.

Le curve non hanno più senso fisico per frequenze maggiori di quella corrispondente al

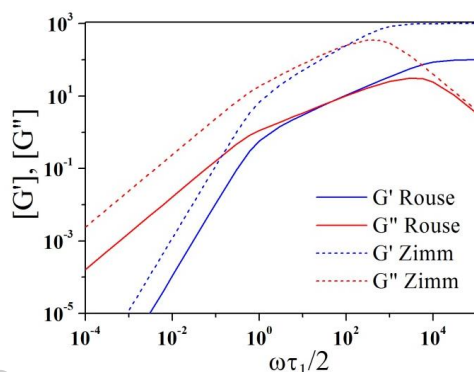


Figura 10: Grafico della parte reale ed immaginaria del modulo complesso, $[G']$ e $[G'']$, riportati in funzione della frequenza di deformazione applicata ω normalizzata tramite il tempo di rilassamento più lungo τ_1 per catene lineari allo stato ideale massimo di G'' : su questa scala dei tempi, si sta considerando la dinamica su scale di tempo inferiori al più corto tempo di rilassamento del modello, quindi la dinamica interna alla molla ideale, dove entra in gioco la stereochimica locale

Nel caso di polimeri a stella e nei dendrimeri, a parità di N , cioè di massa molare, le differenze maggiori rispetto alle catene lineari sono legate alla molteplicità dei modi, e quindi indirettamente alla minor lunghezza delle singole braccia o rami. Questo non influenza l'andamento iniziale a bassa frequenza, ma restringe notevolmente il tratto intermedio descritto dall'eq. (4.3.2) fino a farlo quasi sparire come mostrato in Figura 11.

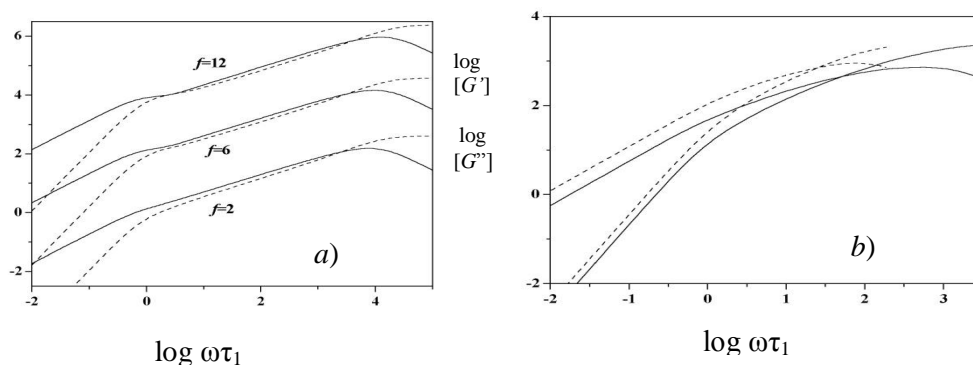


Figura 11: Grafico della parte reale ed immaginaria del modulo complesso, $[G']$ e $[G'']$, riportati in funzione di ω normalizzata tramite il tempo di rilassamento più lungo τ_1 . a) $[G']$ e $[G'']$ (curve tratteggiate e continue, nell'ordine) per un polimero lineare ($f = 2$) e due polimeri a stella ($f = 6$ e 12 , con le curve traslate rigidamente di 1.5 e 3 per chiarezza) in cui le braccia hanno in tutti i casi la stessa lunghezza N/f . b) $[G']$ e $[G'']$ per un dendrimero di sesta generazione con $f = 3$, $m = 2$ e $P = 1$ (Figura 2) in condizioni ideali (linee tratteggiate) ed in buon solvente (linee continue)

Un modo diverso di studiare la dinamica molecolare è tramite lo scattering (o diffusione) quasi-elastico di luce, neutroni o raggi X. Indichiamo con $q = |q| = 4\pi \sin(\vartheta/2) / \lambda$ il modulo del vettore di scattering, in cui ϑ è l'angolo di scattering e λ la lunghezza d'onda della radiazione, così che q^{-1} dà un'idea della distanza di osservazione. Da questi esperimenti si può ottenere il fattore di struttura dinamico $S(q, t)$ (qualche volta indicato come

“intermedio” per distinguerlo dalla sua trasformata di Fourier nel campo delle frequenze ω). $S(q, t)$ è dato da: ¹⁵

$$S(q, t) = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{j,k} \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_j(0)]\} \rangle \quad (4.3.3)$$

che può essere approssimato con l'espressione

$$S(q, t) = \exp[-q^2 D t] \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i \neq j} \exp\left[-\frac{q^2}{6} \langle r_{ij}^2(t) \rangle\right]$$

in cui si è posto $\langle [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle = 6Dt + \langle r_{ij}^2(t) \rangle$, dove D è il coefficiente di diffusione riportato nella (4.2.8), mentre $\langle r_{ij}^2(t) \rangle$ sono le distanze quadratiche medie fra le unità i, j dipendenti dal tempo depurate dalla pura traslazione del centro di massa. Si noti che per tempi molto lunghi la distanza quadratica media fra due unità qualsiasi cresce linearmente con t grazie al moto Browniano dell'intera molecola. La grandezza $\langle r_{ij}^2(t) \rangle$ che descrive il moto puramente intramolecolare della catena può ancora essere espressa come una somma sui modi in analogia alle somme delle eq. (4.3.1), ma in un modo relativamente complicato. Ci sono però alcuni casi limiti piuttosto interessanti. Innanzi tutto, per $t = 0$ si ha semplicemente $\langle r_{ij}^2(0) \rangle = \langle r_{ij}^2 \rangle$, cioè si ottengono le distanze quadratiche medie all'equilibrio. Nel limite opposto $t \rightarrow \infty$, si ha invece $\langle r_{ij}^2(t) \rangle \rightarrow 2 \langle R_s^2 \rangle$, per cui tutti gli atomi sono mediamente alla stessa distanza dal centro di massa (che diffonde col coefficiente di diffusione D). Per tempi intermedi, invece, $\langle r_{ij}^2(t) \rangle$ dipende da t secondo una semplice legge di potenza. Infatti, si ha che nel limite di Rouse si ottiene $\langle r_{ij}^2(t) \rangle \propto t^{1/2}$ nello stato ideale e $\langle r_{ij}^2(t) \rangle \propto t^{6/11}$ in buon solvente, mentre nel limite di Zimm si ha $\langle r_{ij}^2(t) \rangle \propto t^{2/3}$ sia allo stato Θ che in buon solvente. Risultati ottenuti per il fattore di struttura dinamico di dendrimeri in buon solvente ed una analisi teorica più avanzata di questi risultati ¹⁴ non sono ulteriormente discussi, andando oltre lo scopo di questo capitolo.

Concludiamo facendo notare che il calcolo completo di $\langle r_{ij}^2(t) \rangle$ e quindi del fattore di struttura dinamico $S(q, t)$ può essere direttamente confrontato con i risultati sperimentali, e che per $t = 0$ esso si riduce al consueto fattore di struttura $S(q)$, spesso chiamato anche fattore di forma, misurato sempre con la diffusione (o scattering) di radiazione.

Riferimenti bibliografici

1. P. J. Flory, “*Statistical Mechanics of Chain Molecules*”, Wiley & Sons, New York (1969)
2. H. Yamakawa, “*Modern theory of polymer solutions*”, Harper & Row: New York (1971)
3. P.-G. de Gennes, “*Scaling Concepts in Polymer Physics*”, Cornell University Press, Ithaca (NY), (1979)
4. G. Allegra, F. Ganazzoli, Chain Configuration and Dynamics in the Gaussian Approximation. *Adv. Chem. Phys.*, **75**, 265–348 (1989)
5. G.S. Grest, L.J. Fetters, J.S. Huang, D. Richter Star polymers: experiment, theory and simulation, *Adv. Chem. Phys.* **94** 67–163 (1996)
6. G. Allegra, F. Ganazzoli, The Conformation of Linear and Star Polymers in Solution *Prog. Polym. Sci.* **16**, 463 – 508 (1991)
7. D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard III, Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 138–175 (1990)
8. F.W. Billmeyer, “*Textbook of polymer science*”, Wiley & Sons, New York (1984)
9. R. La Ferla, Conformations and dynamics of dendrimers and cascade molecules, *J. Chem. Phys.*, **106**, 688–700 (1997)
10. P.J. Flory, “*Principles of polymer chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca (NY) (1953)
11. P.J. Flory, The configuration of real polymer chains, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303–310 (1949)
12. F. Ganazzoli, R. La Ferla, G. Terragni, Conformational Properties and Intrinsic Viscosity of Dendrimers under Excluded-Volume Conditions, *Macromolecules*, **33**, 6611 –6620 (2000)
13. F. Ganazzoli, R. La Ferla, G. Raffaini, Intramolecular Dynamics of Dendrimers under Excluded-Volume Conditions, *Macromolecules*, **34**, 4222–4228 (2001)
14. M. Doi, S.F. Edwards, “*The theory of polymer dynamics*”, Oxford Scientific Publications, Oxford (1986)