

POLÍMEROS

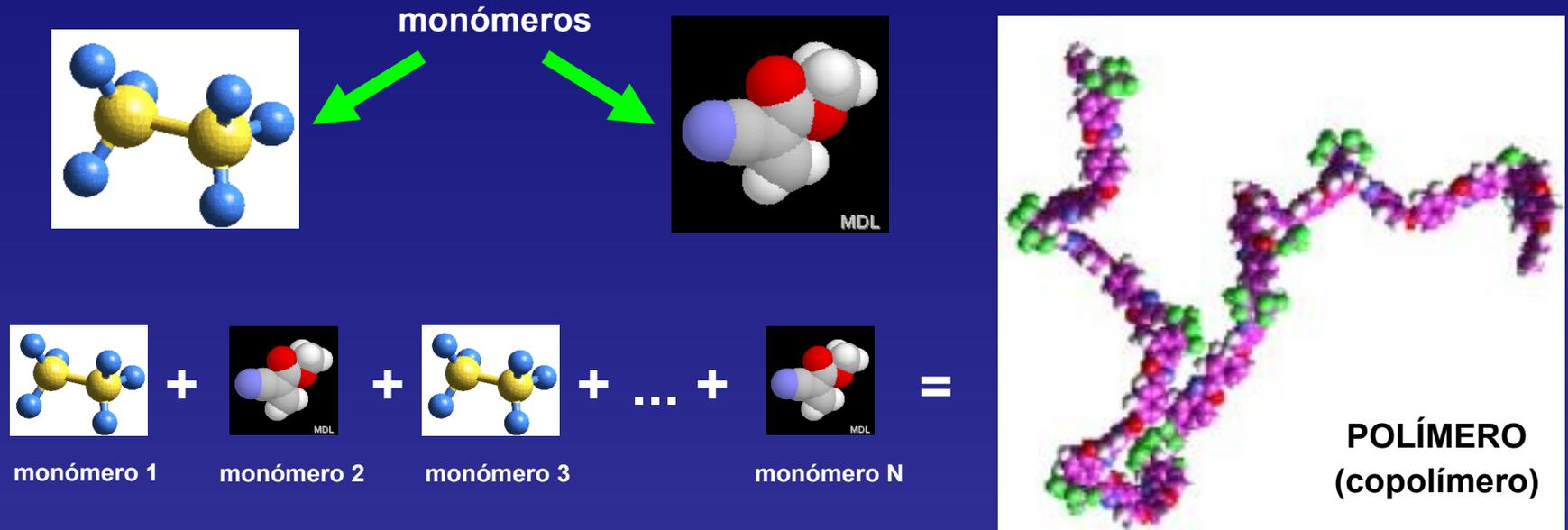
Naturales (biológicos)

Proteínas, ácidos nucleicos (ADN), polisacáridos...

Sintéticos

Plásticos, fibras, resinas, gomas, caucho, ...

Secuencias de unidades (monómeros) unidas mediante enlaces



Block copolymers

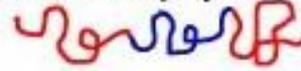
Las unidades distintas se organizan en *bloques* dos, tres, cuatro, ... bloques

Estos sistemas son interesantes porque muestran *microseparación de fases*

Diblock copolymer



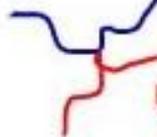
Three block copolymer



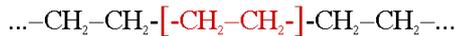
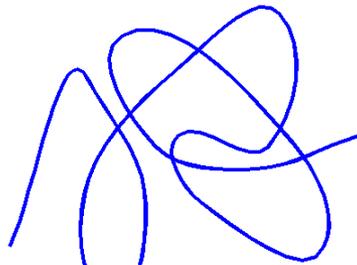
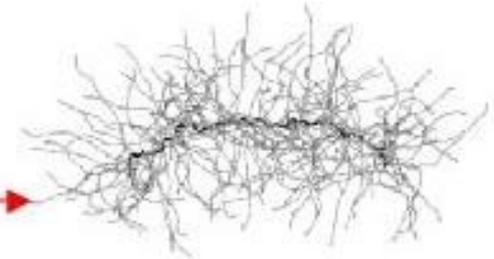
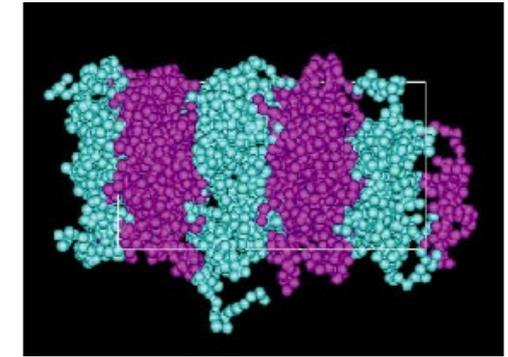
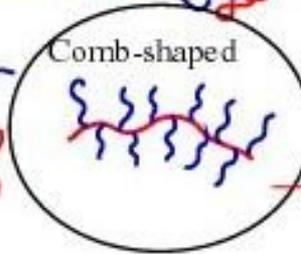
Multiblock copolymer



Miktoarm

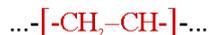


Comb-shaped

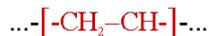


repeat unit

polyethylene



polyvinyl chloride



polystyrene

Propiedades

Dada la posibilidad de que la cadena sea flexible, los detalles químicos muy a menudo no son importantes

Las cadenas muestran propiedades universales de escala, que dan lugar a propiedades físicas universales

P. ej.

entanglement



viscoelasticidad

VISCOELASTICIDAD

respuesta a cizalladura

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

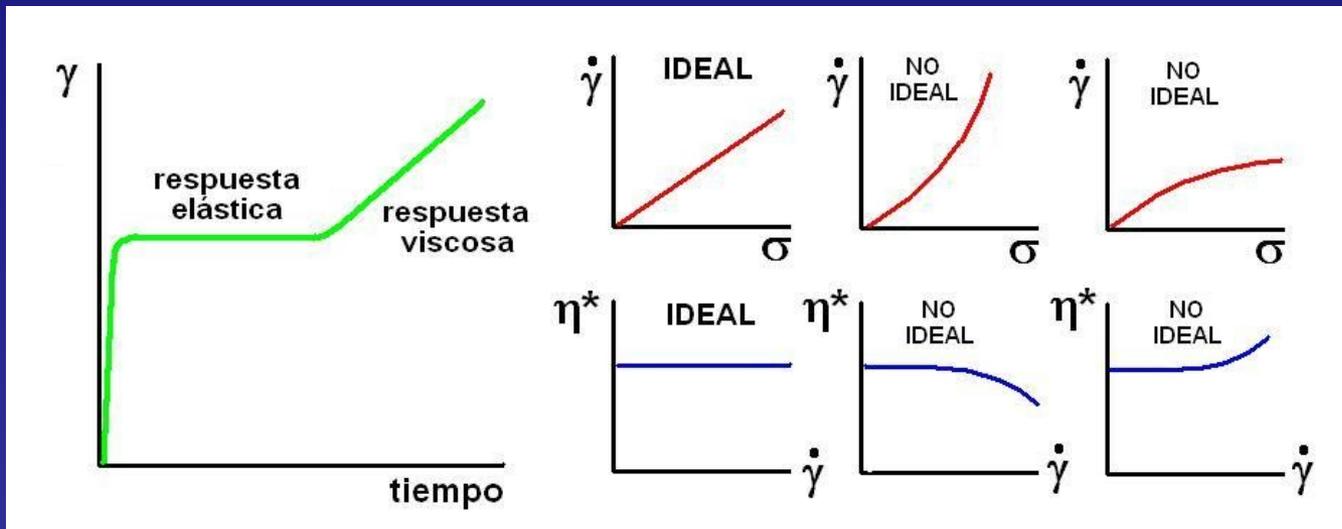
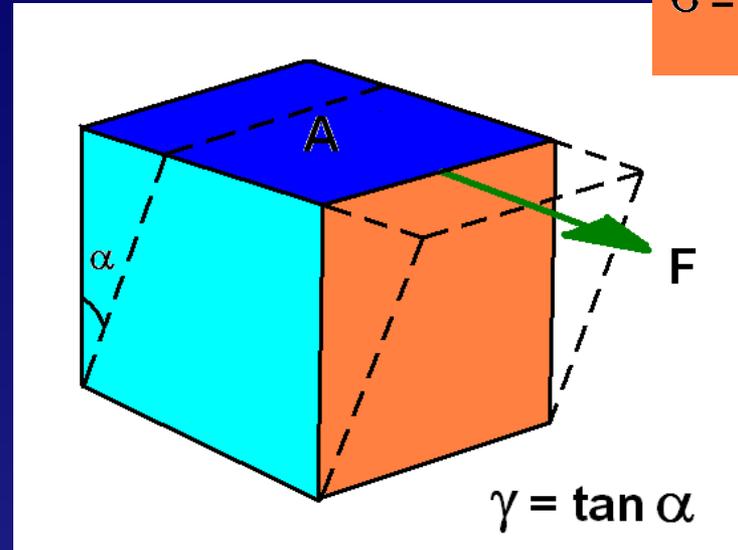
- sólido ideal

$$\sigma = K \gamma$$

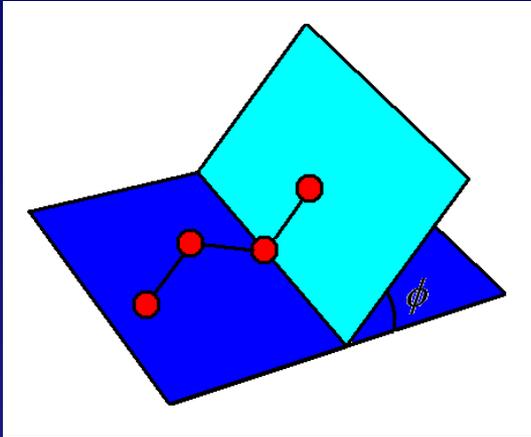
- líquido ideal

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

- polímeros:



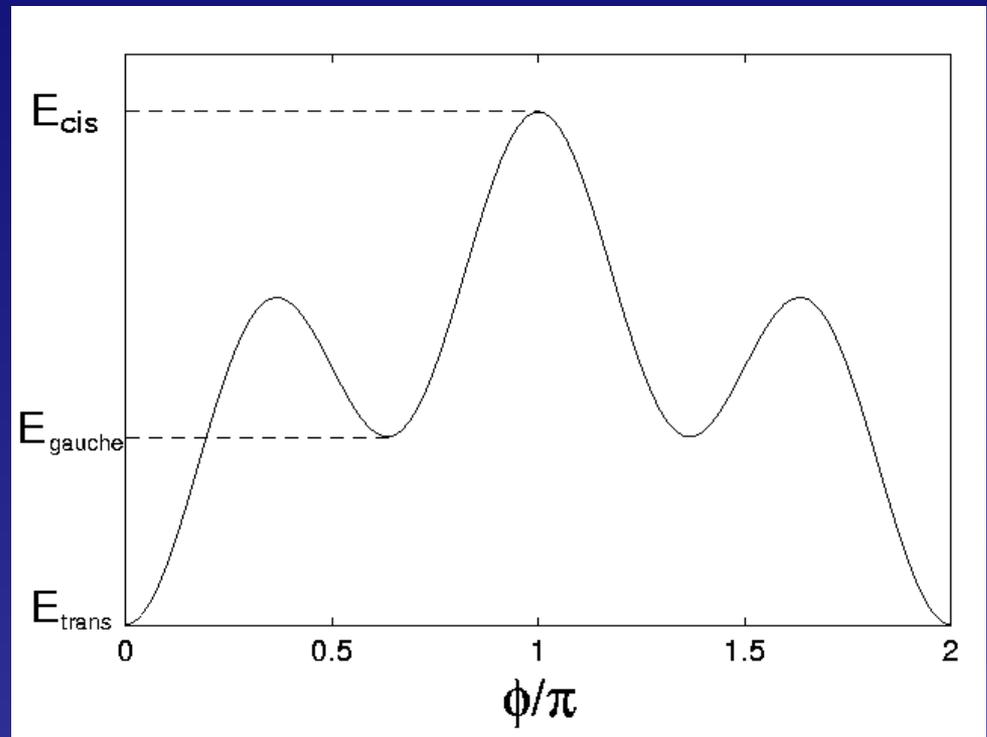
Un ejemplo sencillo de polímero es el **polietileno**: secuencia de grupos etilo CH_2 , con grupos metilo CH_3 en sus dos extremos:

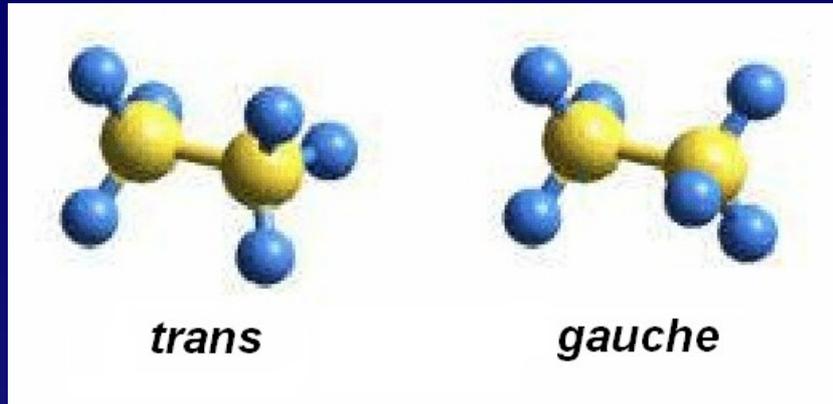


El potencial de torsión se puede modelar a través de una serie trigonométrica, donde los coeficientes se ajustan con datos obtenidos de cálculos de química cuántica

$$U_{\text{torsion}}(\phi) = \sum_{n=0}^M c_n \cos n\phi$$

La flexibilidad aparece a través del grado de libertad de **torsión**, caracterizado mediante el ángulo ϕ . Si ese ángulo es distinto de cero, aparece un defecto gauche, y en el polímero aparece un quiebro





configuraciones gauche y trans (de equilibrio) en CH₃-CH₃

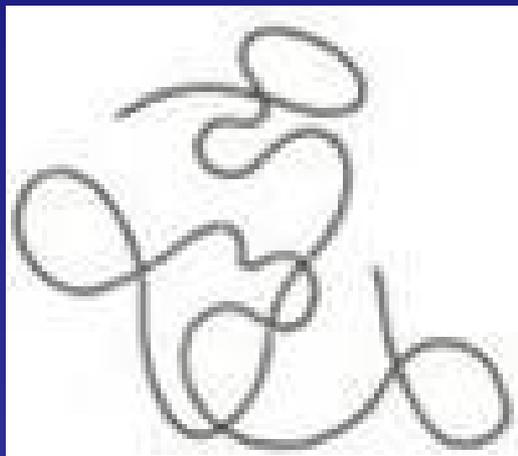
Otro grado de libertad es la variación del ángulo entre dos enlaces C - C, caracterizado por el ángulo θ

La energía asociada se puede aproximar mediante una aproximación armónica

$$U_{\text{bend}}(\theta) = \frac{1}{2} \kappa_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$

θ_0 ángulo de equilibrio

Para enlace C - C - C $\theta_0 = 109^\circ.5$



Lo importante es que la cadena sea flexible (posibilidad de torsión de los enlaces y excitación de defectos gauche)

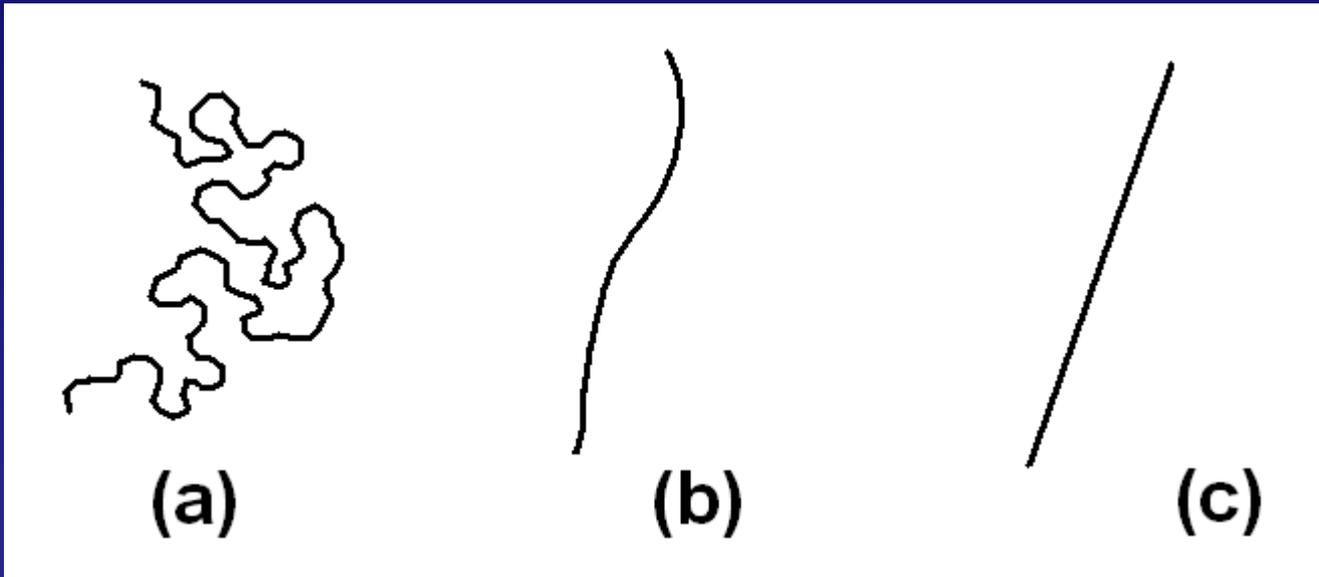
Los otros grados de libertad suelen ser irrelevantes

Distintos grados de flexibilidad

(a) Muy flexible: límite de cadena gaussiana

(b) Régimen intermedio

(c) Nada flexible: límite rígido



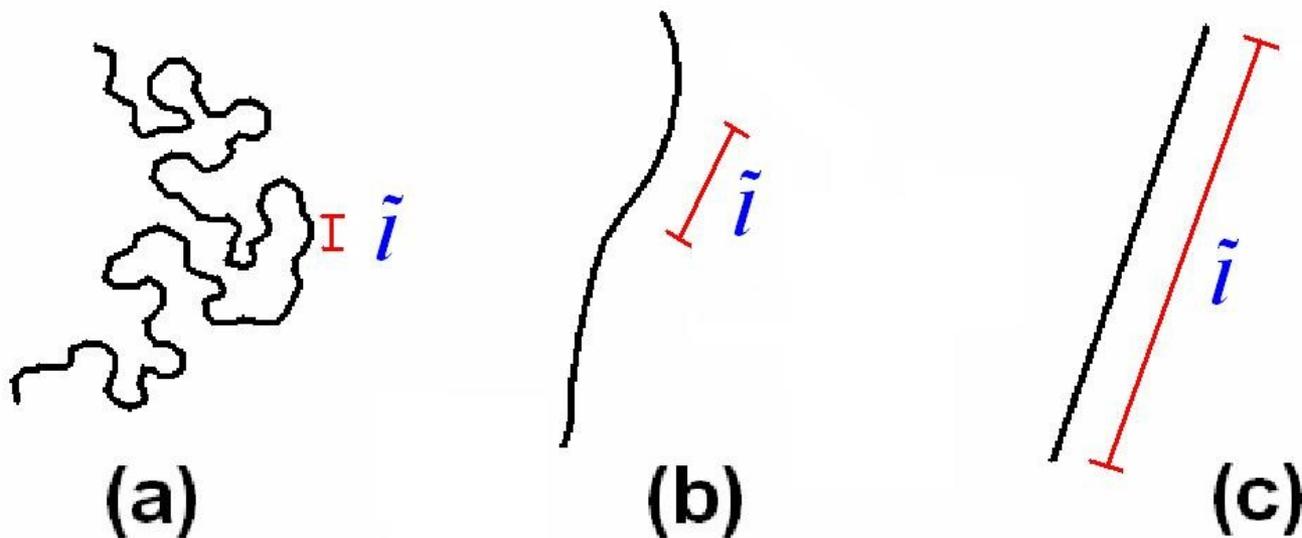
Relacionada con grado de flexibilidad está la *longitud de persistencia*, \tilde{l}

Se define como sigue: sea $\theta(s)$ el ángulo entre dos segmentos de la cadena separados una distancia s . Entonces:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = e^{-s/\tilde{l}}$$

donde $\theta(s)$ es el ángulo entre dos enlaces separados por una distancia s a lo largo de la cadena

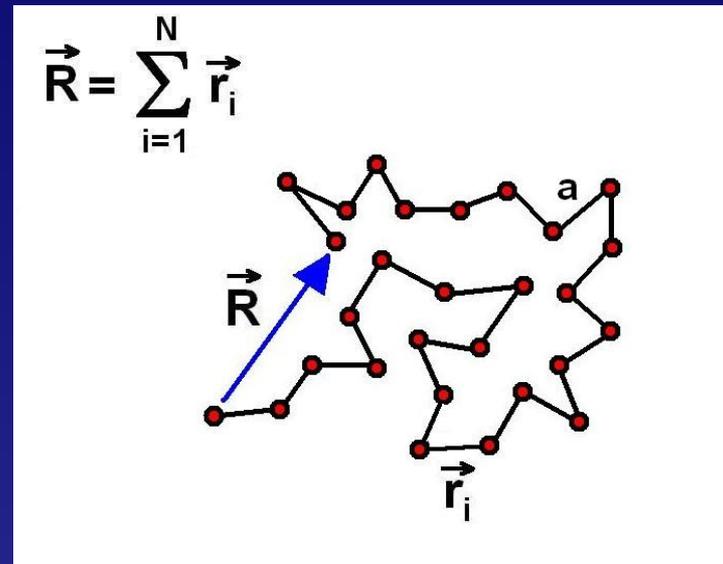
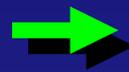
La longitud de persistencia se puede definir aproximadamente como la longitud máxima promedio de la cadena que permanece recta; a distancias mayores, las fluctuaciones de la cadena, por así decirlo, destruyen la *memoria* de la direcciones en la cadena.



Cadena ideal ó gaussiana

Es un modelo aproximado para las conformaciones de un polímero aislado, que se basa en considerar la cadena como un *random walk*

Se efectúan desplazamientos independientes en direcciones arbitrarias y con el mismo módulo



La separación promedio entre extremos es:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = a^2 N$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2} \propto N^{\nu}$$

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

ν es:

- independiente de la dimensionalidad del espacio
- independiente de la existencia de interacciones entre las unidades de la cadena

ENERGÍA LIBRE DE LA CADENA

Vamos primero a calcular la distribución de la variable \mathbf{R} con ayuda del teorema central del límite

Teorema central del límite

Si tenemos N variables aleatorias, $\{x_i\}$, $i = 1, \dots, N$, entonces la variable aleatoria suma

$$\xi = \frac{X}{\sqrt{N}} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N x_i$$

se distribuye según la función gaussiana en el límite $N \rightarrow \infty$:

$$p(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\xi^2/2\sigma^2}, \quad \sigma^2 = \langle x_i^2 \rangle$$

siempre que los momentos $\langle x_i^n \rangle$ existan.

La distribución en la variable X es:

$$p(\xi)d\xi = q(X)dX = q(X)\sqrt{N}d\xi \quad \rightarrow \quad q(X) = \frac{1}{\sqrt{N}}p\left(\frac{X}{\sqrt{N}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2N\pi\sigma^2}}e^{-X^2/2N\sigma^2}$$

La componente X de la variable \mathbf{R} es

$$X = \sum_{i=1}^N x_i, \quad \text{con } \sigma^2 = \langle x_i^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{r}_i^2 \rangle}{3} = \frac{a^2}{3}$$

y su distribución

$$P_N(X) = \frac{1}{\sqrt{2N\pi a^2/3}} e^{-3X^2/2Na^2} = \sqrt{\frac{3}{2\pi R_0^2}} e^{-3X^2/2R_0^2}, \quad R_0^2 \equiv Na^2$$

La distribución del vector \mathbf{R} es (sus componentes son independientes):

$$P_N(\mathbf{R}) = P_N(X)P_N(Y)P_N(Z) = \left(\frac{3}{2\pi R_0^2}\right)^{3/2} e^{-3R^2/2R_0^2}$$

$P_N(\mathbf{R})$ es la probabilidad de que la cadena tenga un extremo en \mathbf{R} , dado que el otro está en el origen:

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{\Gamma_N(\mathbf{R})}{\Omega_N}, \quad \Omega_N = \text{número total de configuraciones}$$

La entropía es:

$$S = k \log \Gamma_N(\mathbf{R}) = k \log P_N(\mathbf{R}) + k \log \Omega_N = -\frac{3k}{2} \frac{R^2}{R_0^2} + \text{const.}$$

La energía libre tiene un origen completamente entrópico:

$$F = -TS = F_0 + \frac{3kT}{2} \frac{R^2}{R_0^2}$$

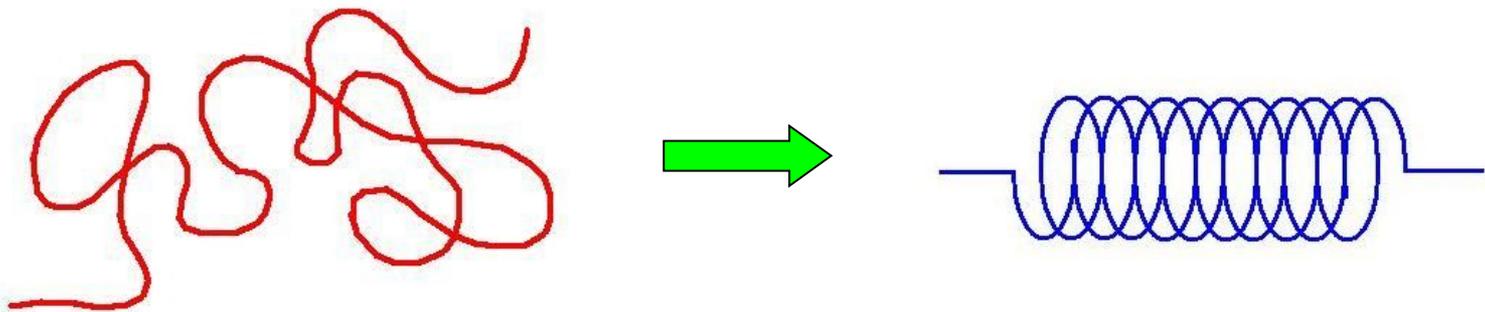
Si aplicamos a la cadena una fuerza externa \mathbf{f} , la energía libre aumenta. El aumento viene dado por

$$\nabla F = \mathbf{f}$$

Esta expresión también se puede ver de otra manera: para contrarrestar el efecto de la fuerza externa, aparece una fuerza interna dada por $-\nabla F$, de manera que, en el equilibrio:

$$\mathbf{f} - \nabla F = \mathbf{0} \quad \rightarrow \quad f = \frac{3kT}{R_0^2} r$$

Por tanto, la cadena se comporta como un muelle de constante elástica $3kT/R_0^2$



A partir de la distribución gaussiana se puede calcular cualquier momento de la variable $|\mathbf{R}|^2$:

$$\langle (|\mathbf{R}|^2)^n \rangle = \langle |\mathbf{R}|^{2n} \rangle = \int d\mathbf{R} R^{2n} P_N(\mathbf{R}) = (Na^2)^n \frac{1.3\dots(2n+1)}{3^n} \sim (Na^2)^n$$

Esto indica que, cualquiera que sea el tipo de longitud o dimensión típica que definamos para la cadena en función del momento de cualquier potencia de la variable \mathbf{R} , el resultado escala con N de la misma manera; si la dimensión típica es d , entonces

$$d \sim \langle |\mathbf{R}|^{2n} \rangle^{1/2n} \sim aN^{1/2}$$

Puesto que a es una longitud fija molecular, la única longitud típica de la cadena sólo puede ser $\sim aN^{1/2}$.

Todos los diversos métodos experimentales para medir el radio típico de una cadena polimérica dan lugar al mismo escalamiento con N .

- dispersión de rayos X: se mide una cantidad relacionada con el *radio de giro*, s :

$$s^2 = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |\mathbf{r}_{ij}|^2 \right\rangle \sim \text{momento de inercia de la cadena}$$

- dispersión inelástica de luz: se puede medir el llamado *radio hidrodinámico*, R_D :

$$R_D^{-1} = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N |\mathbf{r}_{ij}|^{-1} \right\rangle$$

Ambas sumas se pueden calcular aproximadamente a base de escribirlas como integrales; el resultado es

$$s = \sqrt{\frac{1}{6}} \langle |\mathbf{R}|^2 \rangle^{1/2} \simeq 0.41 \langle |\mathbf{R}|^2 \rangle^{1/2}, \quad R_D = \sqrt{\frac{3\pi}{128}} \langle |\mathbf{R}|^2 \rangle^{1/2} \simeq 0.27 \langle |\mathbf{R}|^2 \rangle^{1/2}$$

La longitud de persistencia, por tanto, también está relacionada con este factor: para una longitud de persistencia \tilde{l} , podemos escribir el número efectivo de unidades como $N_{\text{eff}} \sim Na/\tilde{l}$, y por tanto

$$\langle R^2 \rangle = Na^2 \sim N_{\text{eff}} \tilde{l}^2 \sim Na\tilde{l} \equiv Nal \quad l: \text{longitud de Kuhn}$$

Fluctuación relativa de $|\mathbf{R}|^2$:

$$\frac{\langle (|\mathbf{R}|^2 - \langle |\mathbf{R}|^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle |\mathbf{R}|^2 \rangle^2} = \frac{\langle R^4 \rangle - \langle R^2 \rangle^2}{\langle R^2 \rangle^2} = \frac{2}{3}$$

lo que demuestra que *la cadena gaussiana es un sistema estadístico altamente fluctuante*

Función de correlación par y radio de giro

La función de correlación par $g(\mathbf{r})$ es una magnitud importante. Es medible en un experimento de dispersión de rayos X o neutrones

Mide la densidad media de monómeros en \mathbf{r} , suponiendo que existe uno en el origen. Si N es el grado de polimerización, su normalización es

$$N = \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r})$$

Para una cadena ideal hay $n(r) = r^2/a^2$ monómeros en una esfera de radio r , con lo cual

$$g(\mathbf{r}) = g(r) \sim \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dn}{dr} \sim \frac{1}{a^2 r}$$

siempre que $r \leq R_0$ (para $r > R_0$ uno espera un comportamiento exponencial).

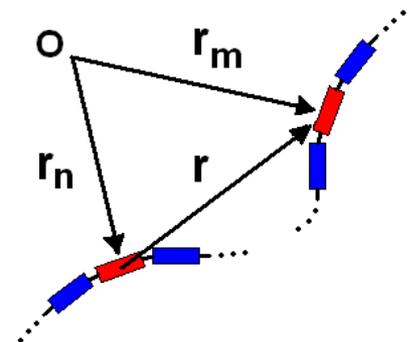
La transformada Fourier de $g(\mathbf{r})$ es el *factor de estructura*, y se puede medir experimentalmente:

$$S(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sim \frac{1}{q^2 a^2}, \quad qR_0 \gg 1, \quad S(\mathbf{q} \rightarrow 0) \rightarrow N$$

Expresemos $g(\mathbf{r})$ y $S(\mathbf{q})$ como promedios de posiciones. Sea un monómero particular en \mathbf{r}_n . Su función de correlación es:

$$g_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \langle \delta(\mathbf{r}_n + \mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \rangle$$

donde $\langle \dots \rangle$ es un promedio térmico o sobre configuraciones del polímero



La función de correlación par total es el promedio

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_n g_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{m \neq n} \langle \delta(\mathbf{r}_n + \mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \rangle$$

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{m \neq n} \left\langle \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}_n + \mathbf{r} - \mathbf{r}_m) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{m \neq n} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)} \rangle$$

Definimos el radio de giro R_G como

$$R_G^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_n \sum_m \langle (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_n \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{\text{CM}})^2 \rangle, \quad \mathbf{r}_{\text{CM}} = \frac{1}{N} \sum_n \mathbf{r}_n$$

Desarrollando $S(\mathbf{q})$ para $|\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)|$ pequeño:

Ej.1) probar esto

$$S(\mathbf{q}) = S(0) \left(1 - \frac{1}{3} q^2 R_G^2 + \dots \right)$$

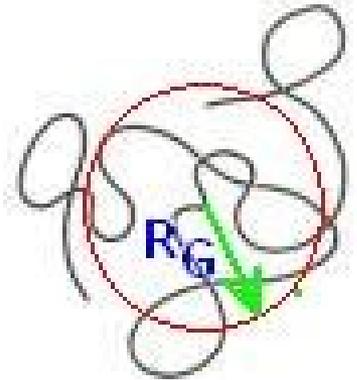
expresión de la cual se pueden obtener valores de R_G . Para la cadena ideal

$$\langle (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)^2 \rangle = |m - n| a^2$$

con lo cual

$$R_G^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_n \sum_m \langle (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)^2 \rangle = \frac{a^2}{2N^2} \sum_n \sum_m |m - n|$$

$$\rightarrow \frac{a^2}{2N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm |m - n| = \frac{1}{6} N a^2$$



Volumen excluido: modelo de Flory

El modelo de la cadena ideal predice $R_0 \sim N^\nu$, con $\nu = 1/2$. En la realidad (experimentos y simulaciones) la medida de radios de giro indica que $\nu > 0.5$, de hecho cercano a 0.6

¿De dónde proviene esta diferencia? Resulta que las interacciones de exclusión entre puntos distantes de la cadena, despreciadas en el modelo de cadena ideal, afectan muy fuertemente a los resultados: la cadena ha de “engordar” un poco debido a que los monómeros no pueden ocupar el mismo sitio

Sea R el radio medio del polímero. La concentración media de monómeros es: $c \sim \frac{N}{R^3}$

La interacción de exclusión entre dos monómeros i y j se escribe, en la aproximación de Flory, como $kT v_{\text{exc}} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, donde v_{exc} es el volumen de exclusión asociado a cada monómero. La energía libre total es

$$F_{\text{exc}} = \frac{1}{2} kT v_{\text{exc}} \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

La densidad local de monómeros es

$$c(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

Pero

$$\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \int \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}$$

luego

$$F_{\text{exc}} = \frac{1}{2} kT v_{\text{exc}} \sum_i \sum_j \int \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} kT v_{\text{exc}} \int [c(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \sim \frac{1}{2} kT v_{\text{exc}} c^2 R^3 = kT v_{\text{exc}} \frac{N^2}{2R^3}$$

Justificación del término de exclusión

Si suponemos que los monómeros conforman un gas ideal en un volumen V , su entropía es

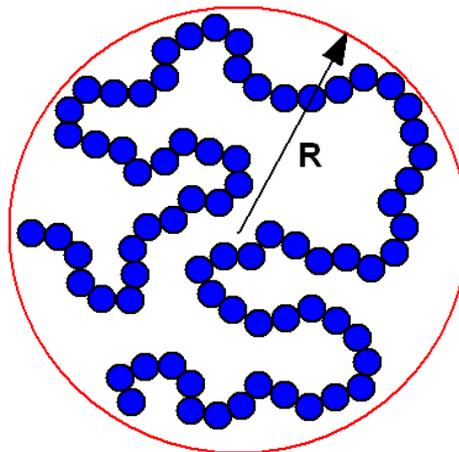
$$S_{\text{id}} = Nk \log \left(\frac{aV}{N} \right), \quad a \text{ constante}$$

Debido al volumen excluido v_{exc} , el volumen total se reduce a $V - Nv_{\text{exc}}/2$:

$$S_{\text{exc}} = Nk \log \left(\frac{a(V - Nv_{\text{exc}}/2)}{N} \right) = S_{\text{id}} + Nk \log \left(1 - \frac{Nv_{\text{exc}}}{2V} \right) \approx S_{\text{id}} - k \frac{N^2 v_{\text{exc}}}{2V}$$

La energía libre de exclusión será:

$$F_{\text{exc}} = kT \frac{N^2 v_{\text{exc}}}{2V} \sim kT v_{\text{exc}} \frac{N^2}{2R^3}$$



Al efecto de repulsión debido al volumen excluido se opone la energía elástica debida a la entropía, que se evalúa suponiendo que la cadena es ideal:

$$F_{\text{el}} = \frac{3}{2}kT \frac{R^2}{Na^2}$$

Sumando ambas contribuciones y minimizando con respecto a R :

$$F = F_{\text{exc}} + F_{\text{el}} = kTv_{\text{exc}} \frac{N^2}{2R^3} + \frac{3}{2}kT \frac{R^2}{Na^2}$$

$$\frac{\partial F}{\partial R} = -\frac{3kTN^2v_{\text{exc}}}{2R^4} + \frac{3kTR}{Na^2} = 0 \quad \rightarrow \quad R = \left(\frac{N^3 a^2 v_{\text{exc}}}{2} \right)^{1/5} \sim N^{3/5}$$

El exponente resultante es

$$\nu = \frac{3}{5}$$

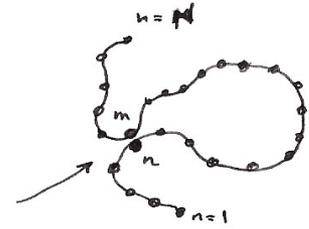
Ej. 2) $g(r)$ y $S(q)$, alto q ,
en cadenas expandidas

cercano al valor real $\nu = 0.588\dots$ obtenido mediante grupo de renormalización (los experimentos son compatibles con $3/5$ pero de precisión insuficiente)

Puesto que $\nu = 3/5 > 1/2$, el modelo de Flory indica que la repulsión entre monómeros tiende a hacer que los polímeros tengan mayor tamaño que el predicho por la aproximación ideal

El modelo de Flory se puede extender a dimensión d . Para $d = 4$ predice el exponente ideal $\nu = 1/2$: los efectos de volumen excluido son despreciables

Excluded Volume and theta temperature



- Origin: steric forces, vander Waals, solvation, etc...
- Effect: Interaction between distant parts of the chain

• Interaction energy between segments m and n: $k_B T \tilde{v}(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \rightarrow (\tilde{v} \text{ non dimensional function})$
 Approximated by a Delta function: $k_B T v \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$; $v = \text{excluded volume [volume]}$

• Total interaction energy: $U_1 = \frac{1}{2} v k_B T \int_0^N dn \int_0^N dm \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$

• Local concentration of segments $c(\vec{r}) = \sum_n \delta(r - \vec{R}_n) = \int_0^N dn \delta(r - \vec{R}_n)$

Note: $\sum_n \rightarrow \int dn$
 discrete continuum
 (valid for $N \rightarrow \infty$)

• Thus: $U_1 = \int d\vec{r} \frac{1}{2} v k_B T c^2(\vec{r}) \Rightarrow \text{Ej 3) probar esto}$

• The form of U_1 obtained indicates: U_1 is the first term in the virial expansion of the free energy with respect to the local concentration $c(\vec{r})$ and v is the virial coefficient between segments

Higher order terms are negligible:

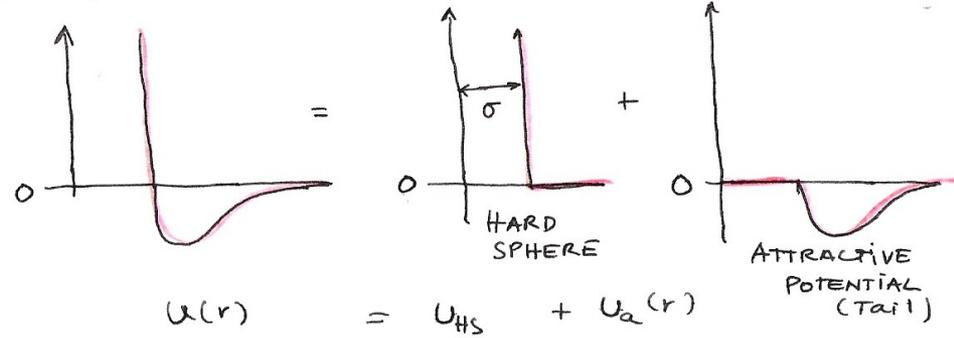
because the mean concentration of segments is very small:

$$\bar{c} = \frac{N}{\bar{R}^3} = N^{1-3\nu} = \begin{cases} N^{-1/2} & \text{for } \nu = 1/2 \text{ (ideal chain)} \\ N^{-4/5} & \text{for } \nu = 3/5 \text{ (Excluded volume chain)} \end{cases}$$

thus for $N \gg 1 \Rightarrow \bar{c} \ll 1$ dilute gas of segments.

• Approximate evaluation of the excluded volume: the Theta temperature (H)

• Interaction between segments: $u(r) =$ function of relative distance

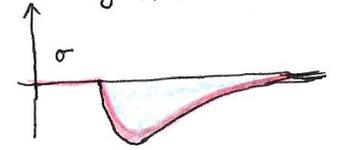


• Virial coefficient (standard procedure)

$$v = \int d\bar{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right]$$

$$v = \int d\bar{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{u_{HS}(r)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{u_a(r)}{kT}\right) \right] = v_0 + \int_{\sigma}^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{u_a(r)}{kT}\right) \right) d\bar{r}$$

↑
Volume of one monomer



• If $u_a(r)/kT < 1$ then; Taylor expansion:

$$v \approx \int d\bar{r} \left(1 - \exp\left(-\frac{u_{HS}(r)}{kT}\right) \left[1 - \frac{u_a(r)}{kT} \right] \right) = v_0 - \frac{\int d\bar{r} |u_a(r)|}{kT}$$

$$v \approx v_0 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

- Ejercicio

Ex. 4)
Get THETA for
a) HS+v.d.Waals
b) Lennard-Jones

COIL-GLOBULE
TRANSITION



- $T > \Theta$ repulsive interactions: $v > 0$ EXPANDED CHAIN (coil)
- $T = \Theta$ theta temperature: $v = 0$ IDEAL CHAIN (Gaussian)
- $T < \Theta$ attractive interactions: $v < 0$ GLOBULAR CHAIN (globule)

Teoría de Flory-Huggins

Es una teoría para tratar un conjunto de cadenas que interactúan entre ellas y con un solvente

Suponemos que los monómeros y las moléculas del solvente tienen el mismo tamaño, y que se encuentran sobre los sitios de una red. Sea ϕ la fracción de sitios ocupados por monómeros

La entropía de la mezcla se obtiene como sigue:

- La entropía de N_1 polímeros en un volumen V_1 (aproximación ideal) es

$$S_1 = N_1 k \log \frac{eV_1}{N_1}$$

- La entropía de N_2 moléculas de solvente en un volumen V_2 (aproximación ideal) es

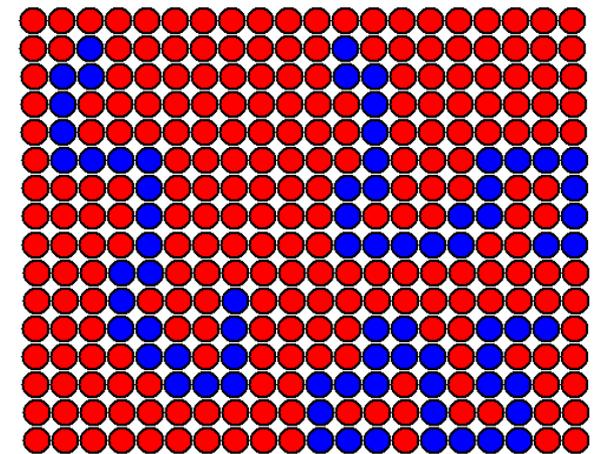
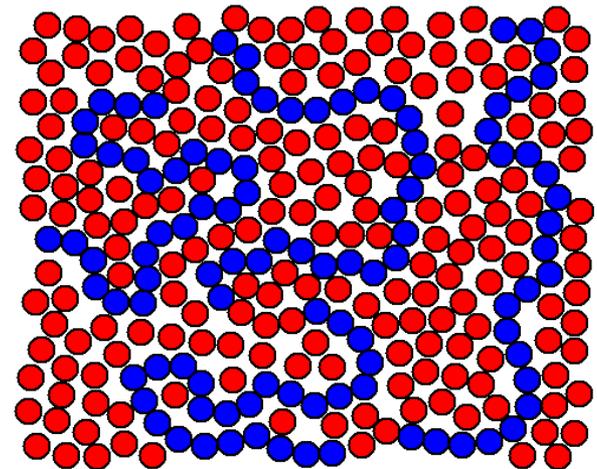
$$S_2 = N_2 k \log \frac{eV_2}{N_2}$$

- Cuando se mezclan, los componentes ocupan un volumen $V = V_1 + V_2$, y la entropía total es

$$S = k \left[N_1 \log \frac{eV}{N_1} + N_2 \log \frac{eV}{N_2} \right]$$

- La entropía de mezcla es

$$S_{\text{mix}} = S - S_1 - S_2 = -k \sum_{i=1}^2 N_i \log \frac{V_i}{V} > 0$$



El número de sitios ocupados por monómeros es ϕN_{tot} , y los números de polímeros y de moléculas de solvente son

$$N_1 = \phi \frac{N_{\text{tot}}}{N}, \quad N_2 = (1 - \phi) N_{\text{tot}}$$

Ahora:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{\phi N_{\text{tot}} a^3}{\phi N_{\text{tot}} a^3 + (1 - \phi) N_{\text{tot}} a^3} = \phi, \quad \frac{V_2}{V_1 + V_2} = 1 - \phi$$

y la entropía de mezcla se puede escribir en términos de ϕ :

$$\frac{S_{\text{mix}}}{N_{\text{tot}}} = -k \left[\frac{\phi}{N} \log \phi + (1 - \phi) \log (1 - \phi) \right]$$

La energía de interacción por sitio de la red es

$$\frac{U}{N_{\text{tot}}} = \frac{1}{2} kT \left[\chi_{\text{mm}} \phi^2 + 2\chi_{\text{ms}} \phi(1 - \phi) + \chi_{\text{ss}} (1 - \phi)^2 \right]$$

La energía de mezcla es

$$\frac{U_{\text{mix}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{1}{N_{\text{tot}}} [U - \phi U(\phi = 1) - (1 - \phi) U(\phi = 0)] = kT \chi \phi (1 - \phi)$$

$$\chi = \chi_{\text{ms}} - \frac{1}{2} (\chi_{\text{mm}} + \chi_{\text{ss}}) \quad (\text{parámetro de interacción de Flory})$$

y la energía libre por sitio

$$\frac{F_{\text{mix}}}{kT N_{\text{tot}}} = \frac{\phi}{N} \log \phi + (1 - \phi) \log (1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi)$$

Los valores de χ_{ij} dependen sobre todo de las interacciones atractivas, $\chi_{ij} \propto \alpha_i \alpha_j$, siendo α_i las polarizabilidades, que dependen de T

Supongamos que la fracción de sitios ocupados por monómeros es pequeña, es decir, ϕ es pequeño.

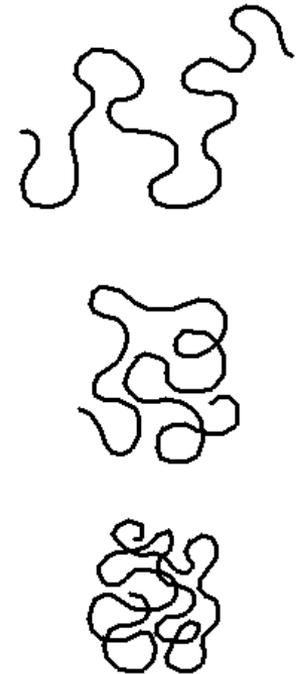
Desarrollando en serie:

$$\frac{F_{\text{mix}}}{kTN_{\text{tot}}} = \frac{\phi}{N} \log \phi + \frac{1}{2} \phi^2 (1 - 2\chi) + \frac{1}{6} \phi^3 + \dots$$

(hemos eliminado el término lineal, ya que no tiene significado físico). El término $\phi^2/2$ es como un término de volumen excluido $\propto \phi^2$

Podemos distinguir varios casos según el valor de χ :

- Si $\chi < 1/2$ las interacciones atractivas son pequeñas comparadas con las repulsivas, tenemos el caso llamado *buen solvente*, y la cadena se comporta como una cadena de Flory
- Si $\chi = 1/2$ ambas interacciones se cancelan, y la cadena se comporta como una cadena ideal
- Si $\chi > 1/2$ las interacciones atractivas son grandes comparadas con las repulsivas, tenemos el caso llamado *mal solvente*, y la cadena colapsa sobre sí misma (su radio de giro es menor que el predicho para la cadena lineal)



En $\chi = 1/2$ tiene lugar la *coil-globule transition*, que en el caso $N \rightarrow \infty$ se puede demostrar que es de primero o segundo orden según la rigidez de la cadena

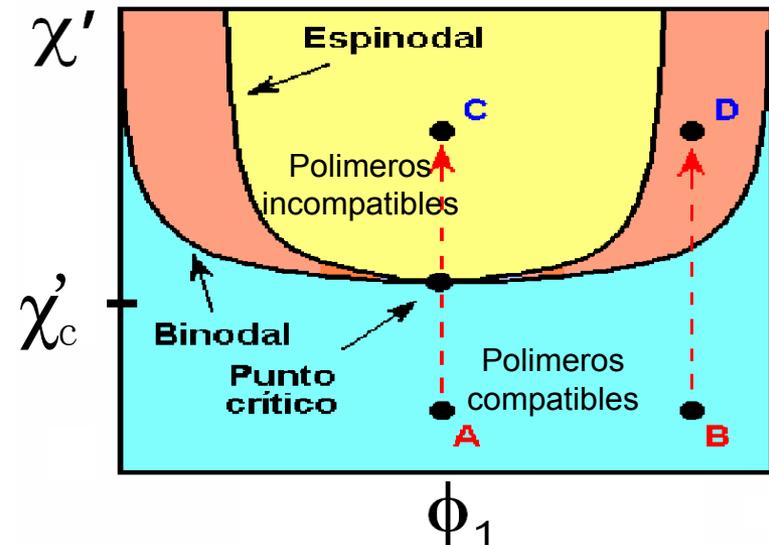
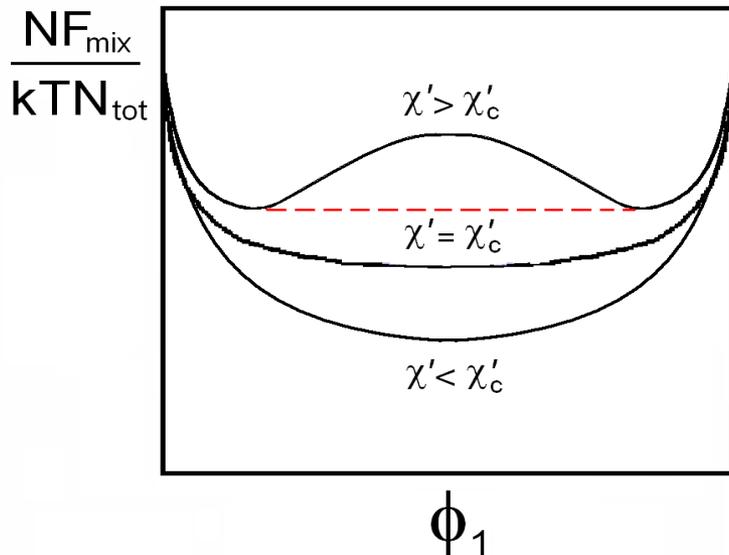
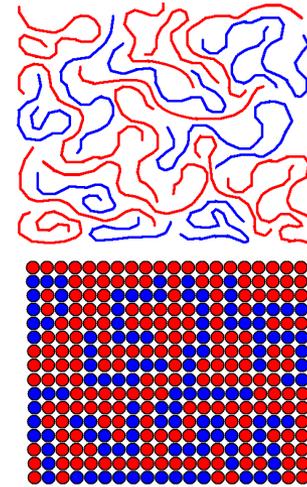
La teoría de Flory-Huggins se puede extender fácilmente a mezclas de polímeros de dos tipos, 1 y 2:

$$\frac{F_{\text{mix}}}{kTN_{\text{tot}}} = \frac{\phi_1}{N_1} \log \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \log \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2$$

donde N_1 y N_2 son los grados de polimerización y $\phi_1 + \phi_2 = 1$

Por simplicidad hacemos $N_1 = N_2$ (mezcla simétrica), con lo cual

$$\frac{NF_{\text{mix}}}{kTN_{\text{tot}}} = \phi_1 \log \phi_1 + \phi_2 \log \phi_2 + \chi' \phi_1 \phi_2, \quad \chi' = N\chi$$



Ex. 5) Valores críticos del parámetro de Flory y concentración (ϕ_1) Para una mezcla
 a) simétrica, b) no-simétrica y para c) un polímero disuelto. Curva bimodal y espinodal en el caso a)

Polímeros anclados a una superficie

Este es un caso muy importante en la estabilización de coloides. Hay dos casos:

- las cadenas se anclan fuertemente a la superficie en varios segmentos

→ difícil de tratar teóricamente

- las cadenas se anclan únicamente en un extremo (*polymer brush*)

$$\frac{\sigma}{a^2}$$

densidad superficial

$$\frac{ha^2}{\sigma}$$

volumen por cadena

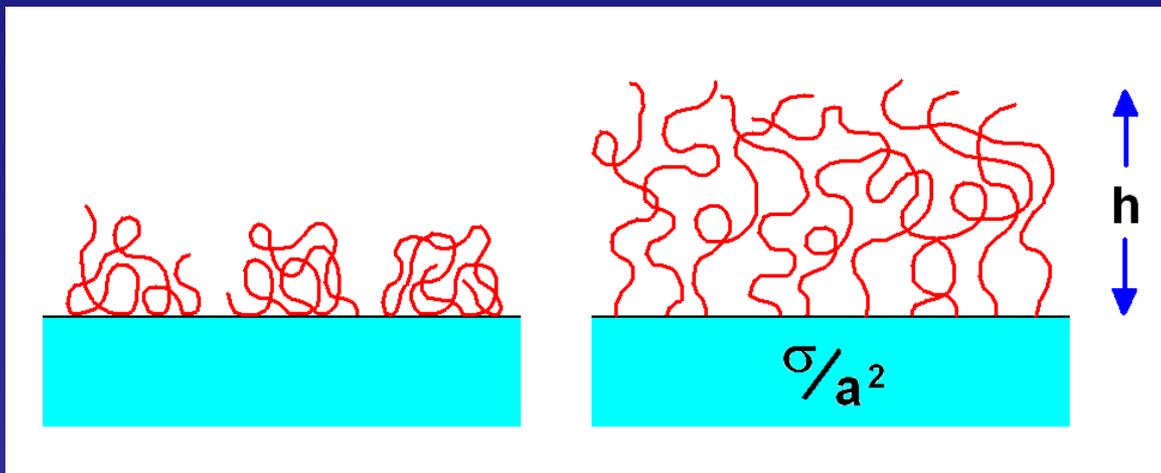
energía libre de una cadena:

$$F = kT \frac{h^2}{Na^2} + kTb(1 - 2\chi) \frac{\sigma N^2}{2ha^2}$$

energía elástica

energía debida a volumen excluido

energía de interacción

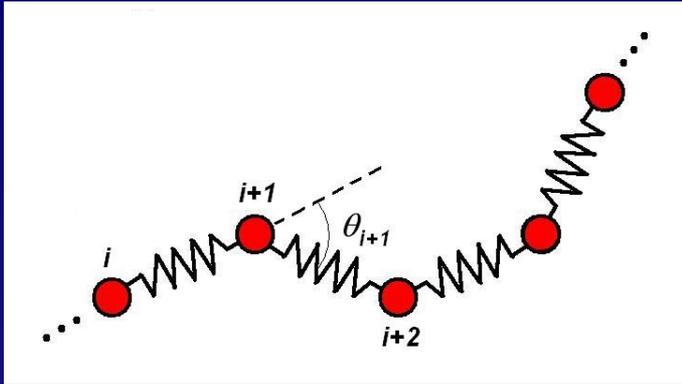


minimizando:

$$h \sim [\sigma b(1 - 2\chi)]^{1/3} N$$

→ la longitud de una cadena anclada es mucho mayor que la de una cadena aislada

Modelo atomístico de polímero: simulaciones por ordenador



Introducimos un modelo de polímero bidimensional

- Centros de interacción LJ unidos mediante muelles
- Potencial armónico asociado a los ángulos θ (configuración de equilibrio con $\theta = 0$)
- Dinámica simulada en un ordenador (dinámica molecular)

$$U_{\text{bend}}(\theta) = \frac{1}{2} \kappa_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$

Energía de deformación asociada al ángulo entre enlaces sucesivos

Los enlaces C - C se modelan mediante muelles con constante de fuerza muy alta

Detalle técnico: este grado de libertad tiene una dinámica un orden de magnitud más rápido que el asociado a q (hay que tener cuidado al elegir el paso de integración)

Unidades Lennard-Jones: evitan la posibilidad de solape entre unidades que no sean vecinas (necesarias también cuando se simula la dinámica de una solución de cadenas poliméricas)

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Si $\{\mathbf{r}_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) son las posiciones de los monómeros, y θ_i los ángulos asociados a los enlaces, entonces la energía interna de una cadena es

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \phi_{LJ}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \kappa (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}| - a)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-2} \kappa_\theta (\theta_i - \theta_0)^2$$

donde:

- a es la distancia de equilibrio del enlace
- θ_0 el ángulo de equilibrio, que establece una curvatura espontánea en la cadena (si $\theta_0 = 0$ la configuración de equilibrio de la cadena es lineal)

Ecuaciones dinámicas

ecuación de Newton:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_0, \quad i = 1, \dots, N$$

donde m_i es la masa del monómero i -ésimo. Problema: dinámica demasiado detallada de la cadena, y no se tiene en cuenta la presencia de un líquido que hace de solvente

ecuación de Langevin:

$$\beta \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \nabla_{\mathbf{r}_i} U_0 + \xi_i, \quad \beta: \text{coeficiente de fricción fenomenológico}$$

1. introduce fuerzas de fricción proporcionales a la velocidad con la intención de simular la interacción de la cadena con el solvente
2. incluye fuerzas estocásticas, que simulan las interacciones de la cadena con el solvente
3. se utiliza el llamado *régimen* inercial, en el que la fuerza de inercia se toma igual a cero (las fuerzas de interacción y las fuerzas de fricción se compensan)

Estas ecuaciones se resuelven mediante un método de diferencias finitas. El modelo se puede extender a un conjunto de cadenas cuyos monómeros interaccionan entre sí; a la energía U_0 hay que añadir un término intermolecular:

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \phi \left(\left| \mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^b \right| \right)$$

donde los índices a, b corren a las cadenas (de las que se supone hay M) e i, j a los monómeros de cada cadena. El potencial ϕ se puede tomar igual al Lennard–Jones o a otro.

FIN

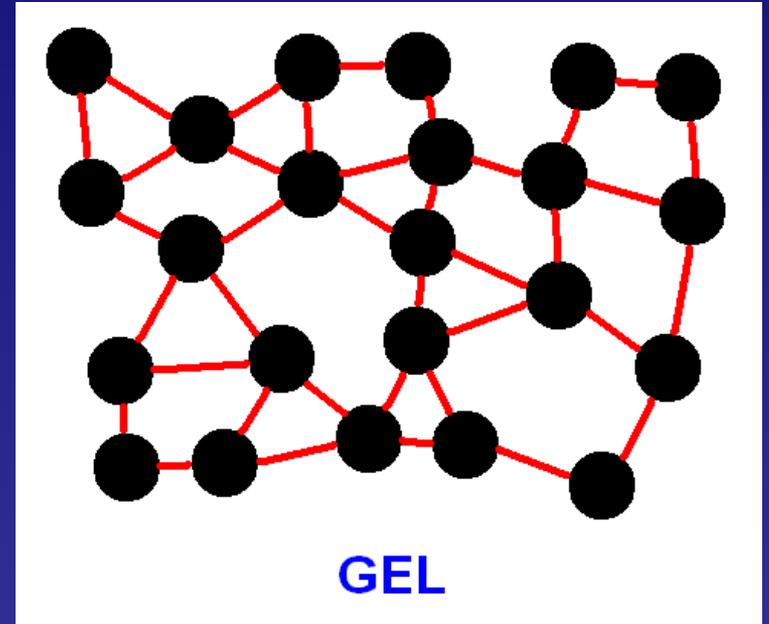
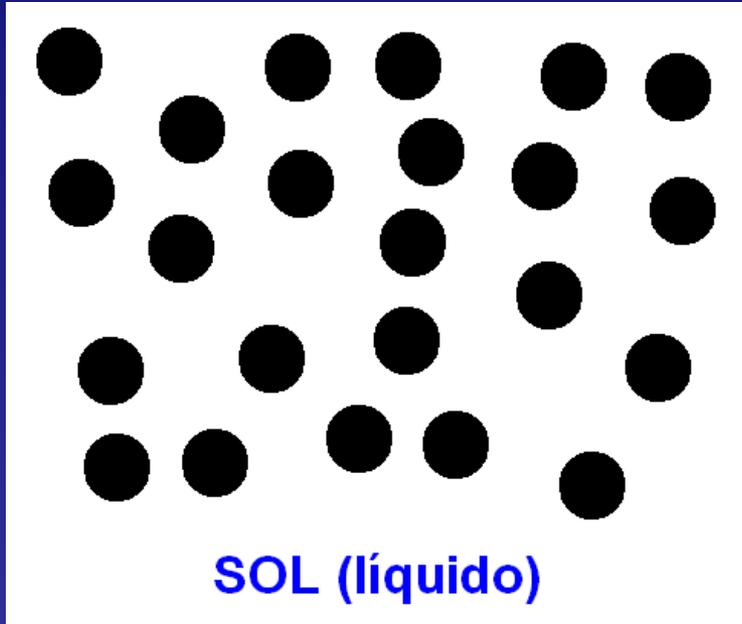
GELES

Son materiales compuestos por unidades que se pueden enlazar para dar una red de dimensiones macroscópicas

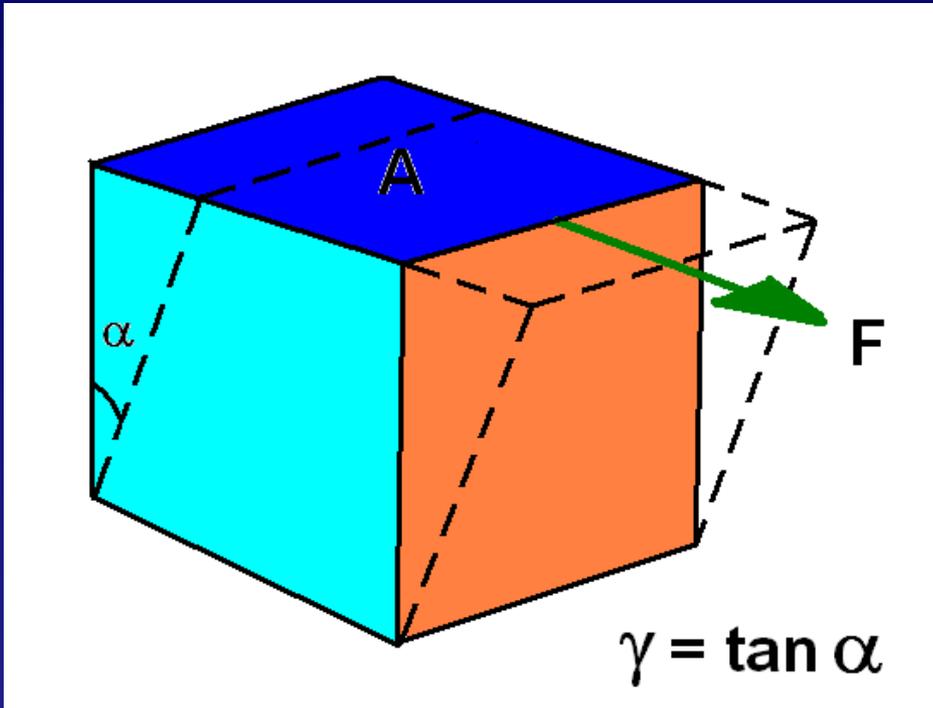
Cuando las unidades se encuentran aisladas tenemos un **sol** (líquido)

Cuando las unidades se enlazan tenemos un **gel**, que tiene un módulo de cizalladura diferente de cero (como un sólido) a pesar de que puede estar inmerso en un solvente líquido

Transición sol-gel ó gelación



Respuesta a una deformación de cizalla



Una **cizalladura** (*shear* σ) consiste en aplicar una fuerza en uno de los planos, fijando el otro. El desplazamiento (*strain* γ) en una dirección es proporcional a la distancia perpendicular

Está caracterizada por el *shear stress*:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

F: fuerza aplicada
A: área sobre la que se aplica

• sólido ideal

$$\sigma = K \gamma$$

módulo de cizalladura

• líquido ideal

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

viscosidad

