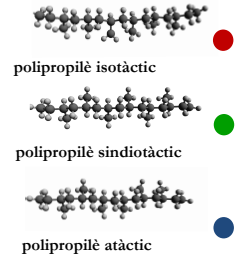


Introducció

La **tacticitat** és l'orientació espacial que prenen els substituents d'una cadena polimèrica. El polímer s'anomena **isotàctic** quan tots els substituents estan orientats al mateix costat i **sindiotàctic** quan es troben alternats al llarg de la cadena polimèrica. El seu estudi és rellevant degut a les propietats fisicoquímiques que s'originen, com la rigidesa, cristal·linitat o temperatura de transició vítria. Per exemple, un **polímer atàctic**, presenta un elevat desordre en l'orientació espacial dels substituents i en conseqüència en resulta un polímer amorf amb mòdul de Young més aviat petit.

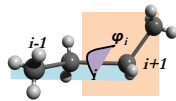
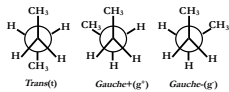
A nivell teòric, el **model RIS (Rotational Isomeric State)**, proposat per Flory [1], permet estudiar l'efecte de la tacticitat en les propietats conformacionals, el qual té en compte de forma acurada les **interaccions de curt abast**. Per tal de solucionar les limitacions d'aquest model es realitzen simulacions típus **Monte Carlo** on es contemplen les **interaccions de llarg abast** a causa de plegaments de la cadena [2,3].



Model Rotational Isomeric State (RIS)

El model RIS és un model clàssic que computa la **funció de partició canònica Z(N,V,T)**, a partir del producte de matrius de les **diades** que constitueixen una determinada tacticitat.

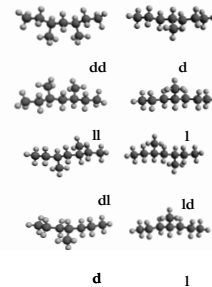
Les **conformacions possibles** són els estats de mínima energia **(t,g+,g-)**[1,4,5]



Diades constitutives del polipropilè:

Isotàctic i atàctic

Sindiotàctic i atàctic

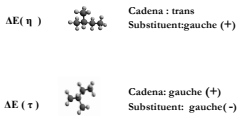


Metodologia

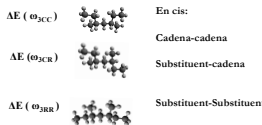
Interaccions de curt abast

Interaccions estèriques en el model RIS amb tacticitat

A 2 enllaços de distància



A 3 enllaços de distància



Matrius de transferència

$$T_{dd} = \begin{pmatrix} \phi_{i-1} \setminus \phi_i & t & g^+ & g^- \\ t & \eta \omega_{3RR} & \tau \omega_{3CR} & 1 \\ g^+ & \eta \omega_{3CR} & \omega_{3CC} & \omega_{3CC} \\ g^- & \eta \omega_{3CR} & \omega_{3CC} & \omega_{3CR} \end{pmatrix}$$

$$T_{dl} = \begin{pmatrix} \phi_{i-1} \setminus \phi_i & t & g^+ & g^- \\ t & \eta & \omega_{3RC} & \tau \omega_{3RR} \\ g^+ & \eta & 1 & \tau \omega_{3CC} \\ g^- & \eta \omega_{3RR} & \omega_{3CC} & \tau \omega_{3CR} \end{pmatrix}$$

$$T_d = \begin{pmatrix} \phi_{i-1} \setminus \phi_i & t & g^+ & g^- \\ t & \eta & 1 & \tau \\ g^+ & \eta & 1 & \tau \omega_{3CC} \\ g^- & \eta & \omega_{3CC} & \tau \end{pmatrix}$$

Funcions de partició:

$$Z_{pp\text{isotàctic}} = q T_d T_{dd} T_d \dots T_N P$$

$$Z_{pp\text{sindiotàctic}} = q T_d T_{dl} T_d T_{ld} \dots T_N P$$

$$Z_{pp\text{atàctic}} = q T_d T_{dd} T_d T_{dl} T_{ld} \dots T_N P$$

$$q = (1 \ 0 \ 0) \quad p = (1 \ 1 \ 1)^T$$

Factors de Boltzmann:

$$\eta = e^{-\frac{\Delta E(\eta)}{RT}} \quad \omega_{3CC} = e^{-\frac{\Delta E(\omega_{3CC})}{RT}}$$

$$\tau = e^{-\frac{\Delta E(\tau)}{RT}} \quad \omega_{3RC} = e^{-\frac{\Delta E(\omega_{3RC})}{RT}}$$

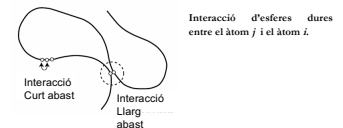
$$\omega_{3RR} = e^{-\frac{E(\omega_{3RR})}{RT}}$$

Interaccions de llarg abast

Mètode Monte Carlo (MC)

$$E_{ij}^{VE}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{if } r_{ij} \leq R_i + R_j \\ 0 & \text{if } r_{ij} > R_i + R_j \end{cases} \quad \text{VE: Volum Exclòs}$$

r_{ij} ≡ Distància entre àtom i, j
 R_i ≡ Radi del àtom i



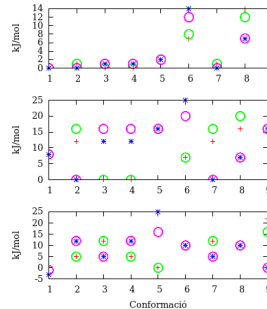
Resultats

El valor energètic dels paràmetres de interacció s'ha obtingut mitjançant càlculs quàntics MP2/6-31G(d,p). (*)

Diades	d	dd	dl
Paràmetres			
η	1,20	1,20	1,20
τ	0,60	0,60	0,60
ω_{3CC}	0,15	0,11	0,19
ω_{3RC}	-	0,19	0,025
ω_{3RR}	-	0,052	0,086

(*)Gaussian09

Càlcul Energia Ab Initio a Partir dels Paràmetres

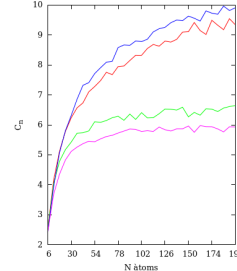


diada I AE Predita
diada I AE ab initio
diada d AE Predita
diada d AE ab initio

diada dd AE Predita
diada dd AE ab initio
diada dl AE Predita
diada dl AE ab initio

diada dl AE Predita
diada dl AE ab initio
diada ld AE Predita
diada ld AE ab initio

Ràtio característic pel Polipropilè a T=473K



Ràtio Característic (C_n): desviacions del valor real de les dimensions, distància d'extrem a extrem, respecte el model de cadena ideal (cadena lliurement articulada).

Conclusions

- Les interaccions de llarg abast causen que les conformacions accessibles siguin les més estirades i aquest efecte es tradueix en un augment del ràtio característic (C_n) respecte el model que només considera interaccions de curt abast.
- S'observa que el polipropilè isotàctic assolix conformacions més plegades que el sindiotàctic sense tenir en compte el llarg abast. Però, després aquest comportament s'alterna al afegir-hi aquest tipus de interaccions.
- La metodologia establerta permet reproduir l'energia de les diferents conformacions del polipropilè computada a partir dels càlculs quàntics.

Bibliografia

- [1] Flory, P. "Statistical mechanics of chain molecules", John Wiley, New York, 1969.
- [2] Garcés, J. L., Madurga, S., Borkovec, M., *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(10), 4626-4638, 2014.
- [3] Garcés, J. L., Madurga, S., Rey-Castro, C., Mas, F., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 55(3), 275-284, 2017.
- [4] Madkour, T. M., Goderis, B., Mathot, V. B., Reynaers, H., *Polymer*, 43(9), 2897-2908, 2002.
- [5] Blomqvist, J., Pietilä, L. O., & Mannfors, B., *Polymer*, 42(1), 109-116, 2001.