

The background features a 5x5 grid of polymer chains. Each chain is contained within a dashed circular border and is drawn with a solid line of a different color: blue, purple, teal, and red. The chains are depicted as tangled, interconnected loops, representing the complex structure of polymers.

Paul J. Flory: l'arquitecte de la ciència de polímers

Juan Jesus Perez

Dept **d'Enginyeria** Química
ETSEIB-UPC

Barcelona, 27 de novembre 2024

Paul J. Flory: l'arquitecte de la ciència de polímers



Paul J. Flory
1910 Sterling, IL-
-1985 Big Sur, CA

1934 Doctorat de la Ohio State University
Columbus, OH

Treball desenvolupat a la Indústria:
DuPont, Standard Oil, Goodyear

A l'acadèmia:

Cincinnati, Cornell, Mellon Institute i Stanford

Contribucions més importants:

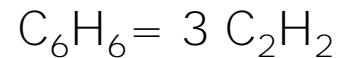
- Distribució Flory-Schultz
- Teoria de Flory-Stockmayer
- Teoria de Flory-Huggins
- Teoria de Flory-Krigbaum (temperatura de Flory)
- Model Flory-Rehner
- **L'equació** Flory-Fox

1974 Premi Nobel de Química pels seus estudis, teòrics i pràctics, en la fisicoquímica de les macromolècules.

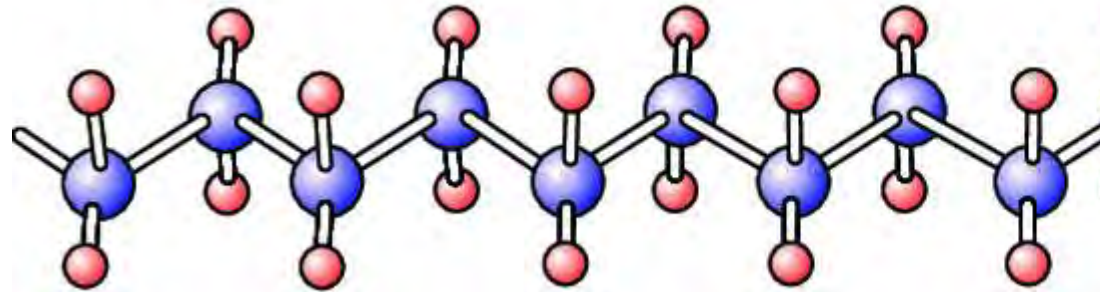
Defensor dels drets humans dels científic dissidents.

La ciència de polímers avui en dia

Polímer es una paraula que va ser proposada per Berzelius (1833) per designar una molècula constituïda per un nombre finit de unitats bàsiques, anomenades monòmers.



Encara que la paraula s'ha conservat, el seu significat s'ha precisat des de llavors i avui en dia, s'utilitza per descriure els materials constituïts per molècules grans (macromolècules), consistents en unitats moleculars iguals o similars, unides per enllaços covalents.



La ciència de polímers es la disciplina que estudia **l'estructura i propietats** de les macromolècules.

Polimers i la vida quotidiana...

Els polímers són els constituents de **materials d'ús molt comú avui en dia** com són plàstics, fibres naturals i sintètiques, cautxús, recobriments, adhesius, segelladors, etc. Però també, **l'ADN, proteïnes,** polisacàrids, fins i tot compostos inorgànics com alguns silicats o una forma al·lotròpica del sofre,...



Com a conseqüència de les seves architectures moleculars i supermoleculars, és possible fer materials polimèrics rígids com l'acer, suaus, gomosos, permeables o impermeables, conductors o aïllants, òpticament transparents o opacs, duradors o biodegradables.

Cap altra classe de materials és capaç de proporcionar perfils de propietats tan diversos.

La ciència de polímers fins a 1930

Els primers estudis sobre polímers es van desenvolupar **durant la segona meitat del s. XIX amb l'estudi** polímers naturals com el cautxú natural, cel·lulosa o la seda **(encara que el cautxú s'havia descrit feia uns 50 anys).**

Més tard es van descriure els primers polímers semi-sintètics com el cautxú vulcanitzat (el primer obtingut va ser el cel·luloide en 1900).

El començament del s. XX van començar a descriure's els primers polímers sintètics (el primer obtingut va ser la baquelita en 1907).



La ciència de polímers fins a 1930

Aquests compostos es caracteritzaven per mostrar pesos moleculars aparents molt elevats i mostraven un comportament com els col·loides inorgànics en dissolució.

Per donar explicació aquestes propietats, en base a la seva estructura van sortir dues escoles de pensament :

El comportament col·loidal correspon a agregacions de molècules petites, unides mitjançant forces intermoleculars (W. Ostwald i altres, finals s. XIX)



El comportament col·loidal correspon a cadenes de monòmers enllaçats per enllaços covalents, formant macromolècules (H. Staudinger, 1920)

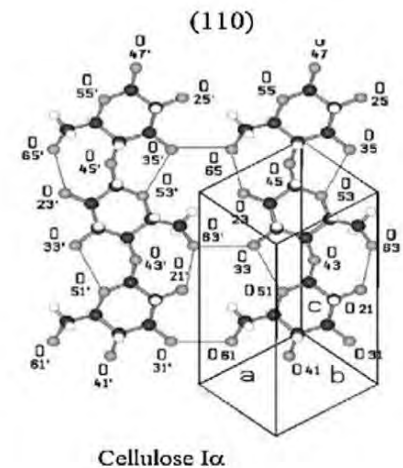


La ciència de polímers fins a 1930


Durant els anys 1920-1930 van sorgir proves addicionals que van donar suport a la hipòtesi de Staudinger **sobre l'estructura dels polímers**.

Els pesos moleculars elevats dels polímers es van confirmar per osmometria de membrana i també per les mesures de viscositat en solució.

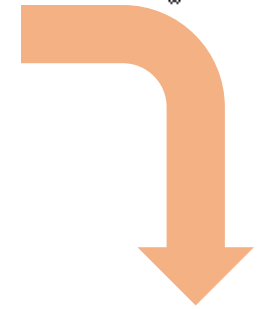
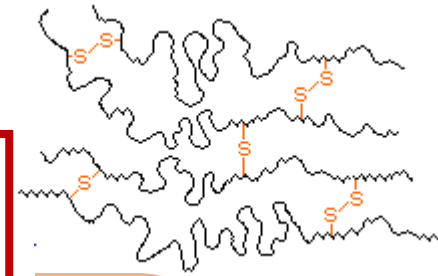
Els estudis de difracció de raigs X dels polímers van proporcionar finalment proves directes de cadenes llargues d'unitats moleculars repetides.



Ciència de polímers a l'any 1930

- 
- Algunes substàncies naturals són polimèriques.
 - Uns pocs polímers sintètics descrits fins al moment
 - Els polímers estan constituïts per macromolècules

- Establiment de les condicions de reacció:
 - Millors rendiments
 - Propietats associades
- Nous polímers



Ciència de
polímers abans
de 1930



Paul J. Flory

1934 entra a treballar per DuPont en el laboratori de W.H. Carothers.

1938 accepta una invitació com a professor de la Universitat de Cincinnati

1940 entra a treballar per la Standard Oil Development Company

1943 entra a treballar per la companyia Goodyear

1948 accepta una plaça de professor a la Universitat de Cornell

1957 entra a treballar pel Mellon Institute

1961 accepta una plaça de professor a la Universitat de Stanford

1934 Flory entra a treballar per DuPont en el laboratori de W.H. Carothers.



Aquest laboratori era pioner en la síntesi de polímers.

- Havia descrit processos de polimerització per condensació i addició.
- 1931 es va sintetitzar neoprè, el primer cautxú sintètic que es va utilitzar comercialment.
- **Sota l'encàrrec del govern** Nordamericà de trobar fibres tèxtils semblants a cotó, el laboratori va torbar i caracteritzar els Polièsters i Poliamides, culminant en la síntesi del nylon.



Carothers havia descobert que el grau de polimerització depenia del **grau d'avanç de la reacció**.

Si N_0 es el nombre de monòmers al començament de la reacció i N el nombre de molècules al final, el grau de polimerització es defineix com:

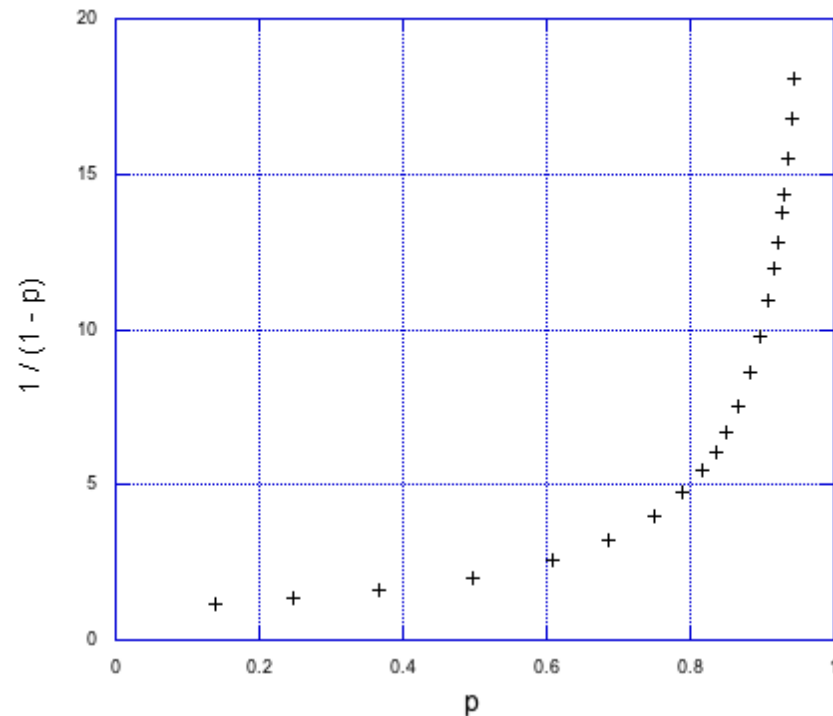
$$x = \frac{N_0}{N}$$

que representa el nombre mitjà de monòmers en un polímer. I el avanç de la reacció:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

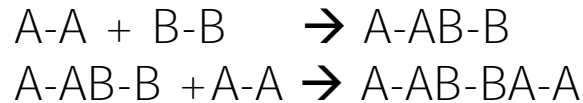
Combinant les dues definicions:

$$x = \frac{1}{1 - p}$$



Després d'aquests estudis preliminars, Carothers encarrega a Flory la tasca d'estudiar la cinètica de les reaccions polimerització.

Flory, va començar estudiant la cinètica de les reaccions de condensació:



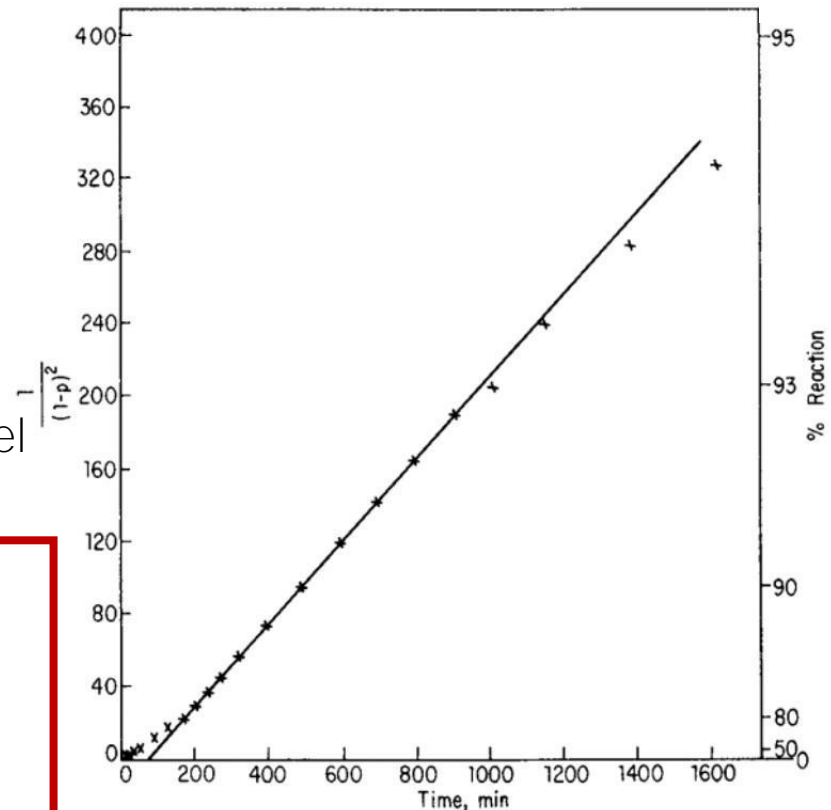
Quan s'arriba a obtenir alts graus de polimerització?

Flory va suposar que la velocitat de reacció global es manté constant al llarg del creixement de la cadena polimèrica.

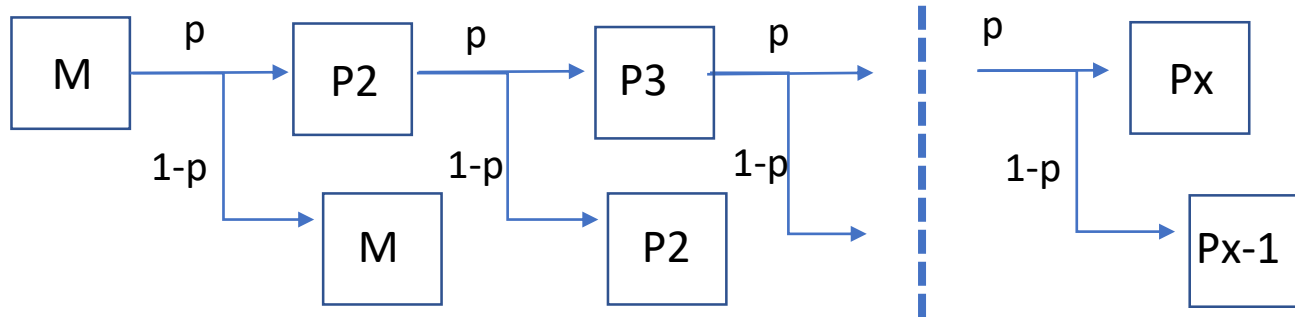
Els seus estudis de poliesterificació van demostrar que es poden obtenir relacions entre la concentració inicial de monòmer, el **grau d'avanç de la reacció i el temps.**

Per exemple, per la reacció de poliesterificació de l'àcid adípic amb dietilenglicol es pot obtenir una expressió:

$$2c_0^2 k_3 t = \frac{1}{(1-p)^2} - 1$$



I també va determinar la distribució de longitud de polímers en funció del grau d'avanç de la reacció:



$$P(l = 1) = 1 - p \quad P(l = 2) = p(1 - p)$$

$$P(l = x) = p^{x-1}(1 - p)$$

La probabilitat que el polímer de longitud x s'hagi format:

$$P(l = x) = p^{x-1}(1 - p)$$

El nombre de molècules N_x de longitud x partint d'un conjunt de N_0 molècules:

$$N_x = N_0 \cdot p^{x-1}(1 - p)$$

D'acord amb l'equació de Carother:

$$\frac{1}{1-p} = \frac{N_o}{N}$$



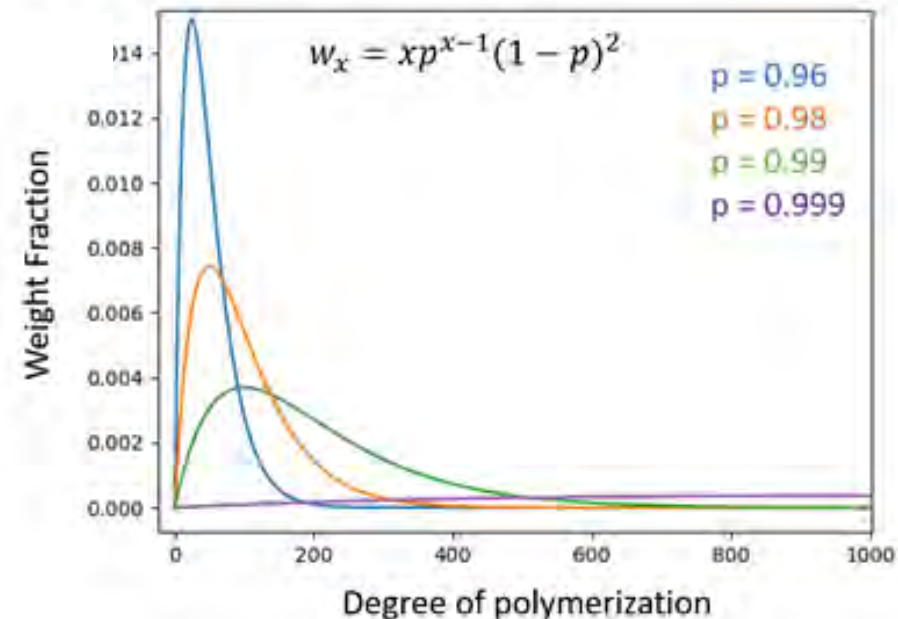
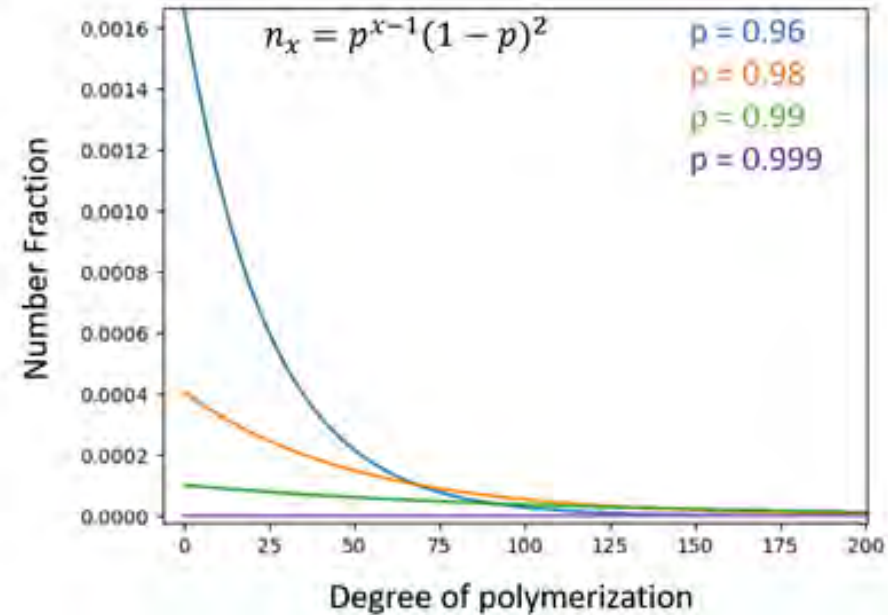
$$n_x = \frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p)^2$$

I la distribució de pesos moleculars:

$$w_x = \frac{x \cdot M_x}{M} = \frac{x \cdot M_o \cdot N_x}{M_o \cdot N} = x \cdot p^{x-1}(1-p)^2$$

$$w_x = \frac{x \cdot N_x}{N_o} = x \cdot p^{x-1}(1-p)^2$$

distribució Flory-Schultz



1938-1940 Universitat de Cincinnati

Flory després del suïcidi de Carothers **mira cap a l'acadèmia i accepta** una posició de professor al laboratori de ciències bàsiques de la Universitat de Cincinnati.

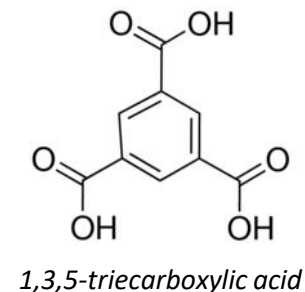
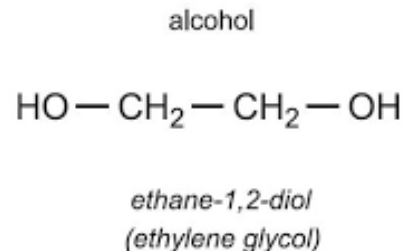
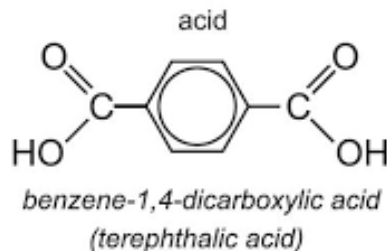
Allà, comença a treballar en l'estudi de polièsters com exemple de polímers ramificats, estudiant la seva distribució de pesos moleculars.



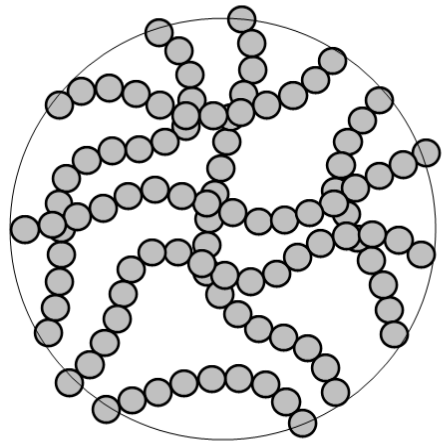
lineals



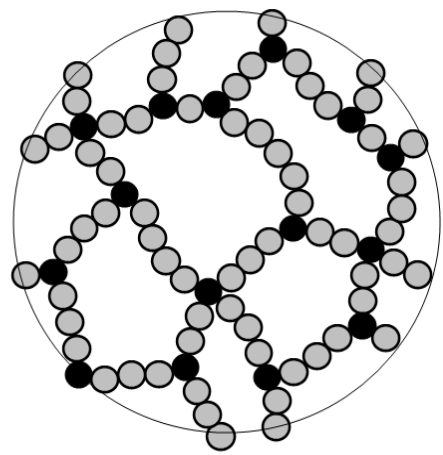
ramificats



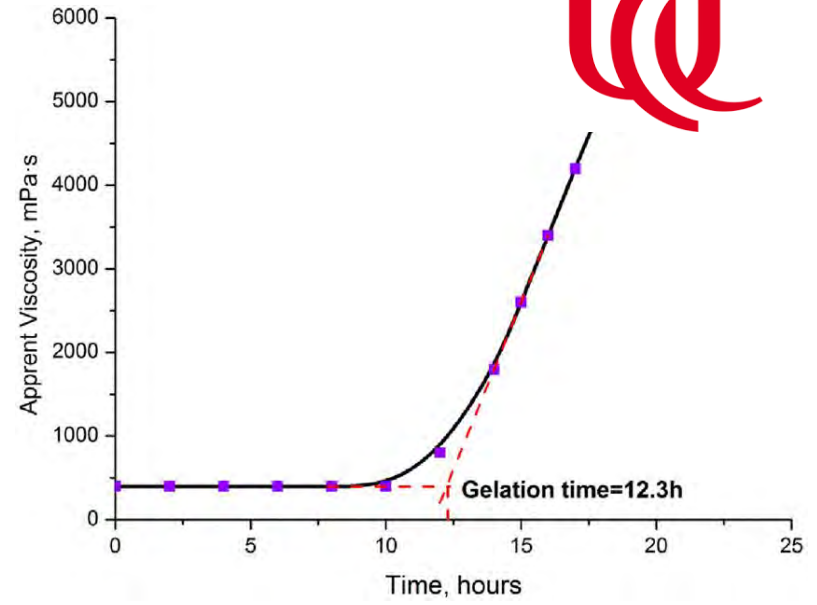
1938-1940 Universitat de Cincinati



Solució col·loidal



Gel

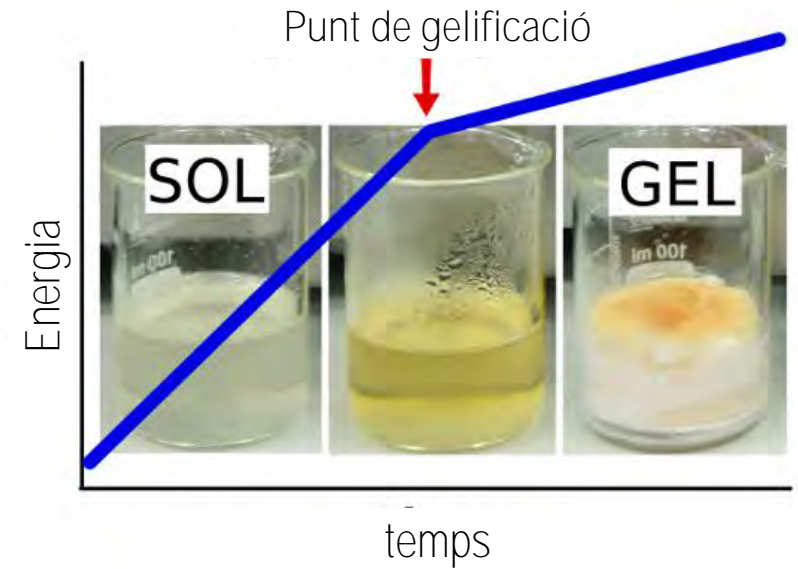


Els monòmers ramificats en el seu procés de polimerització arriben a un estat de fluïdesa zero (punt de gelificació), abans de completar la reacció.

Aquestes substàncies experimenten inflament degut a la seva capacitat de retenció de matèria al seu interior.

Inflament (Q):

$$Q = \frac{V_{inflat}}{V_{original}}$$

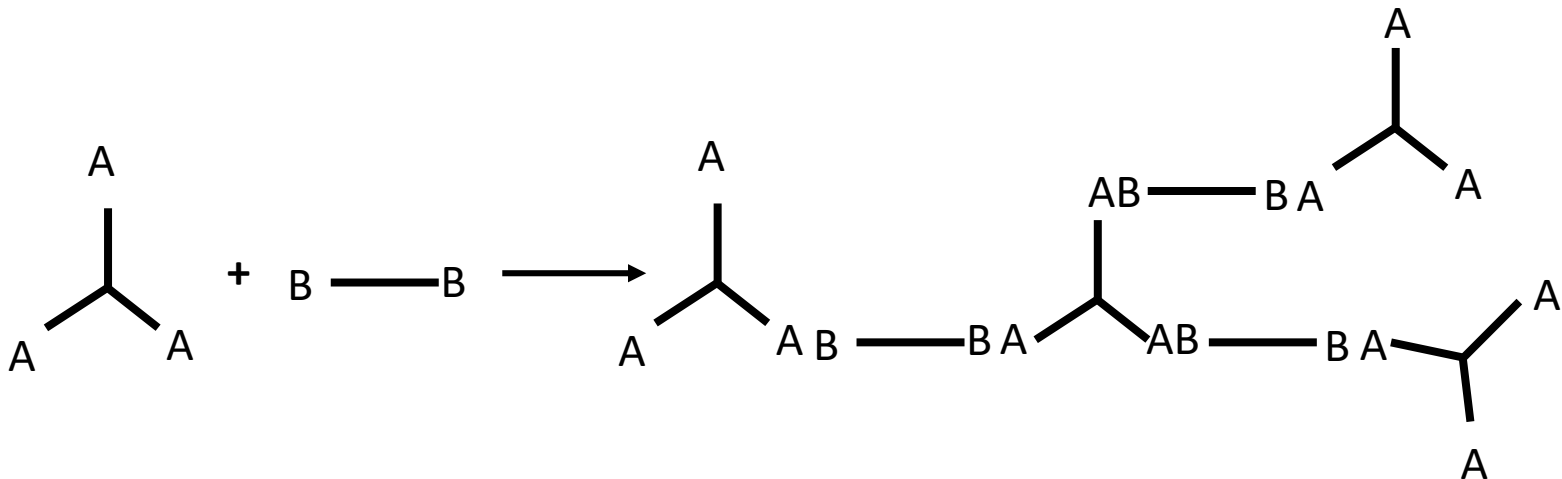


1938-1940 Universitat de Cincinnati

Una característica important de la polimerització d'aquest tipus de monòmers es que el pes molecular mitjà es petit al arribar al punt de gelificació i de sobte, es torna infinit.

Flory i Stockmayer van desenvolupar model que relaciona la probabilitat de que un punt de ramificació es trobi sense capacitat de reacció amb el **grau d'avanç de la reacció**.

Quan aquesta probabilitat es molt petita per tot el polímer s'ha arribat al punt de gelificació.

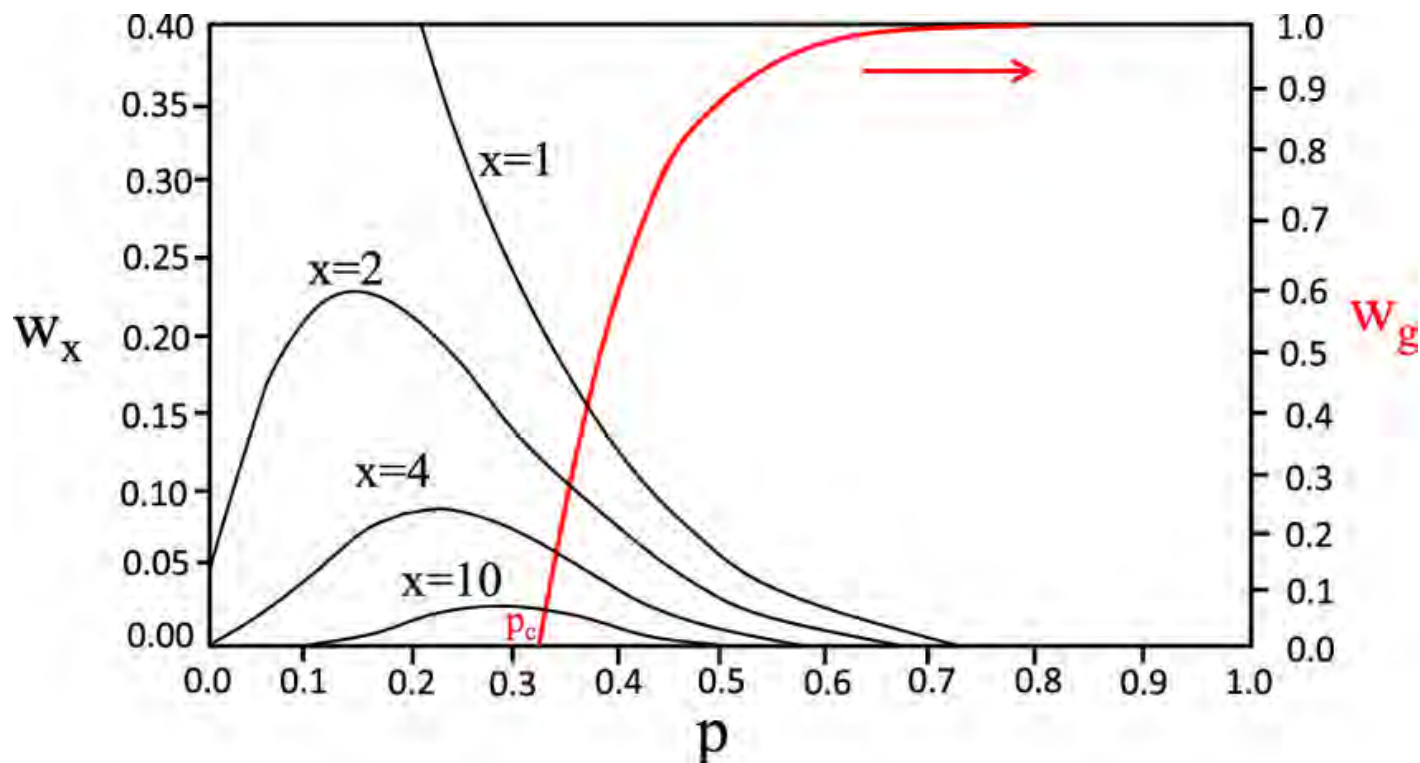


1938-1940 Universitat de Cincinnati

El desenvolupament de les equacions corresponents permet tenir una relació **entre pesos moleculars i grau d'avanç de la reacció:**

$$W_x = \left[\frac{(fx - x)! \cdot f}{(x - 1)! \cdot (fx - 2x + 2)!} \right] p^{x-1} (1 - p)^{fx-2x+2}$$

on f es la funcionalitat dels grups ramificats





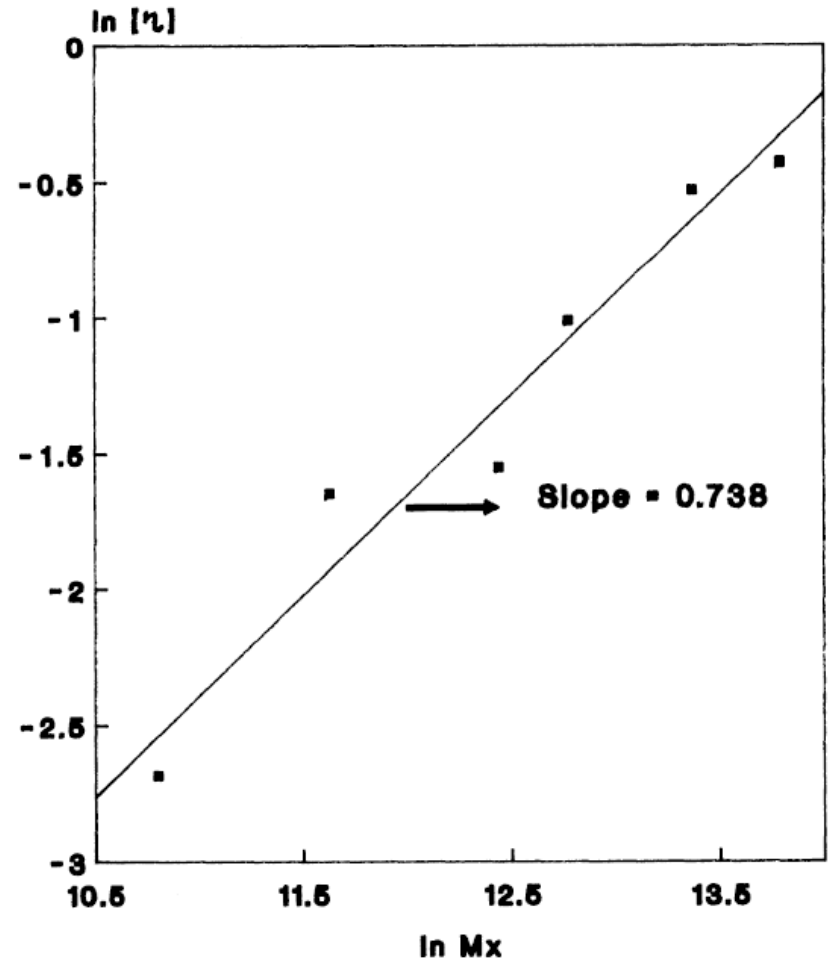
1940-1943 ESSO Laboratories de la Standard Oil

Amb la perspectiva de la II Guerra Mundial i la urgència de desenvolupar cautxú sintètic, Flory torna a la indústria

Durant l'estada a ESSO, va mesurar viscositats sobre un ample rang de pesos moleculars comprovant la bondat de la llei de la llei de Mark-Hoowink-Sakurada

$$[\eta] = K' M^{\alpha}$$

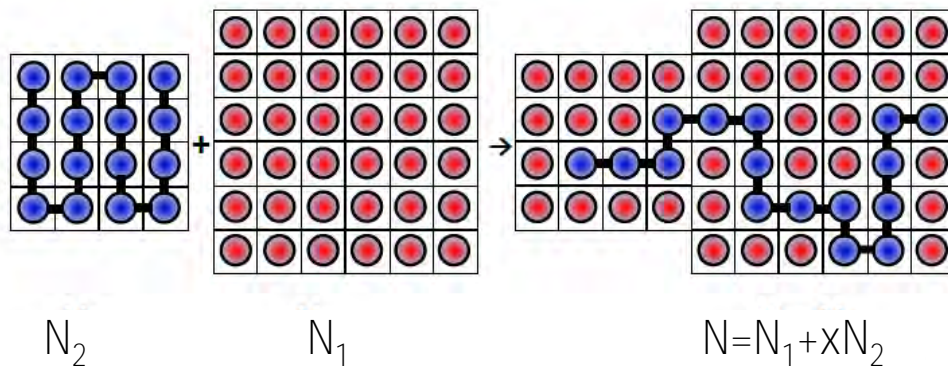
On $[\eta]$ es la viscositat intrínseca, M es el pes molecular mitjà, K' i α son constants per un polímer i dissolvent **determinat ($0.6 \leq \alpha \leq 0.8$)**. Flory va suggerir que aquesta variació era **deguda al volum d'exclusió entre cadenes**, que va desenvolupar mes tard junt amb Stockmayer.





1940-1943 ESSO Laboratories de la Standard Oil

Durant aquest període va estudiar la termodinàmica de les dissolucions de polímers i desenvolupar la **teoria d'en** Flory-Huggins, que mostra com la **solubilitat d'un polímer depèn del balanç** entàlpic/entròpic.



N_1 cel · les solvent ocupades
 xN_2 cel · les polímer ocupades

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N} \quad \phi_2 = \frac{xN_2}{N}$$

$$\Delta S^M = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Per el càlcul de l'entalpia de dissolució, la teoria considera la diferència de energies entre que una molècula de dissolvent experimenta quan es troba envoltada per polímer o per dissolvent ($\Delta\omega$).

$$\Delta H^M = N_1 \phi_2 z \Delta\omega$$



1940-1943 ESSO Laboratories de la Standard Oil

Flory va definir un paràmetre adimensional ($X(T, \phi)$) que dona idea de la compatibilitat entre el dissolvent i el polímer.

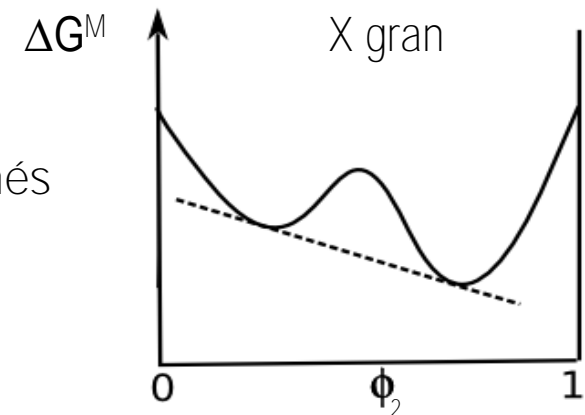
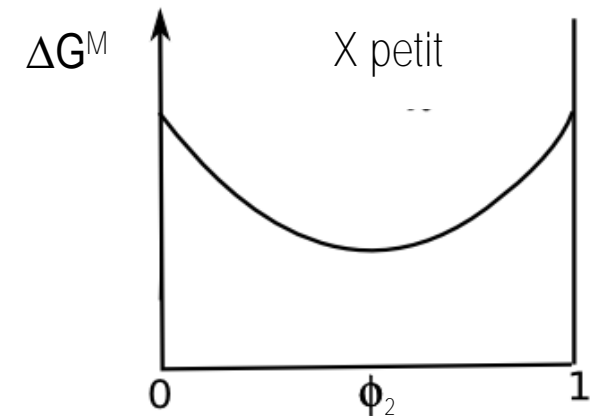
$$X = \frac{z\Delta\omega}{kT} \rightarrow \Delta H^M = kTN_1\phi_2X$$

$X > 0$ endotèrmiques; $X < 0$ exotèrmiques

$$\Delta G^M = kT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 \phi_2 X)$$

Conclusions:

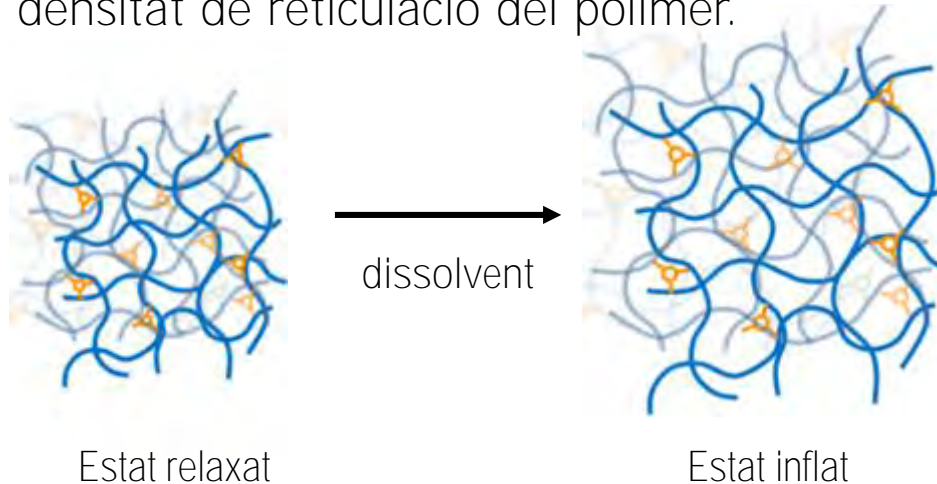
- Per valors de X petits (bones interaccions polímer-dissolvent) millor solubilitat.
- Els polímers de baix pes molecular es solubilitzen més fàcilment.
- Els dissolvents de baix pes molecular són més efectius.





1940-1943 ESSO Laboratories de la Standard Oil

Junt amb J. Rehner van desenvolupar un model (Flory-Rehner) per estimar **l'inflament que experimenta un elastòmer després d'absorbir un dissolvent** en funció de diferents paràmetres, tals com la solubilitat del dissolvent en el polímer o la densitat de reticulació del polímer.



L'inflament es el resultat d'un efecte favorable osmòtic entre el dissolvent i el polímer i un efecte negatiu degut a que la retícula **polimèrica s'estira**.

El resultat es el equilibri entre aquestes dues tendències.

$$\Delta G^I = \Delta G^M + \Delta G^E = 0$$



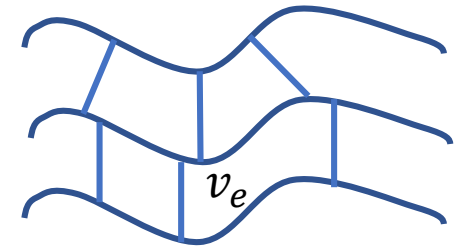
1940-1943 ESSO Laboratories de la Standard Oil

1) La tendència a formar el gel es pot descriure a treves de la **teoria d'en Flory-Huggins** on $N_2=0$.

$$\mu_1^M = kT(\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + X\phi_2^2)$$

2) El estirament de la retícula del polímer es pot explicar mitjançant la **teoria d'elasticitat dels elastòmers**:

$$\mu_1^E = kTv_e \frac{v_1}{V_r} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda^3} \right) \quad \text{on } v_e \text{ es la densitat reticular.}$$



Per el sistema esta en equilibri: $\mu_1^M = \mu_1^E$

Permet obtenir l'equació de Flory-Rhener:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{2}{M_2} - \frac{v_2}{\bar{V}_1} \frac{[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + X\phi_2^2]}{(\phi_2^{1/3} - \frac{1}{2}\phi_2)}$$

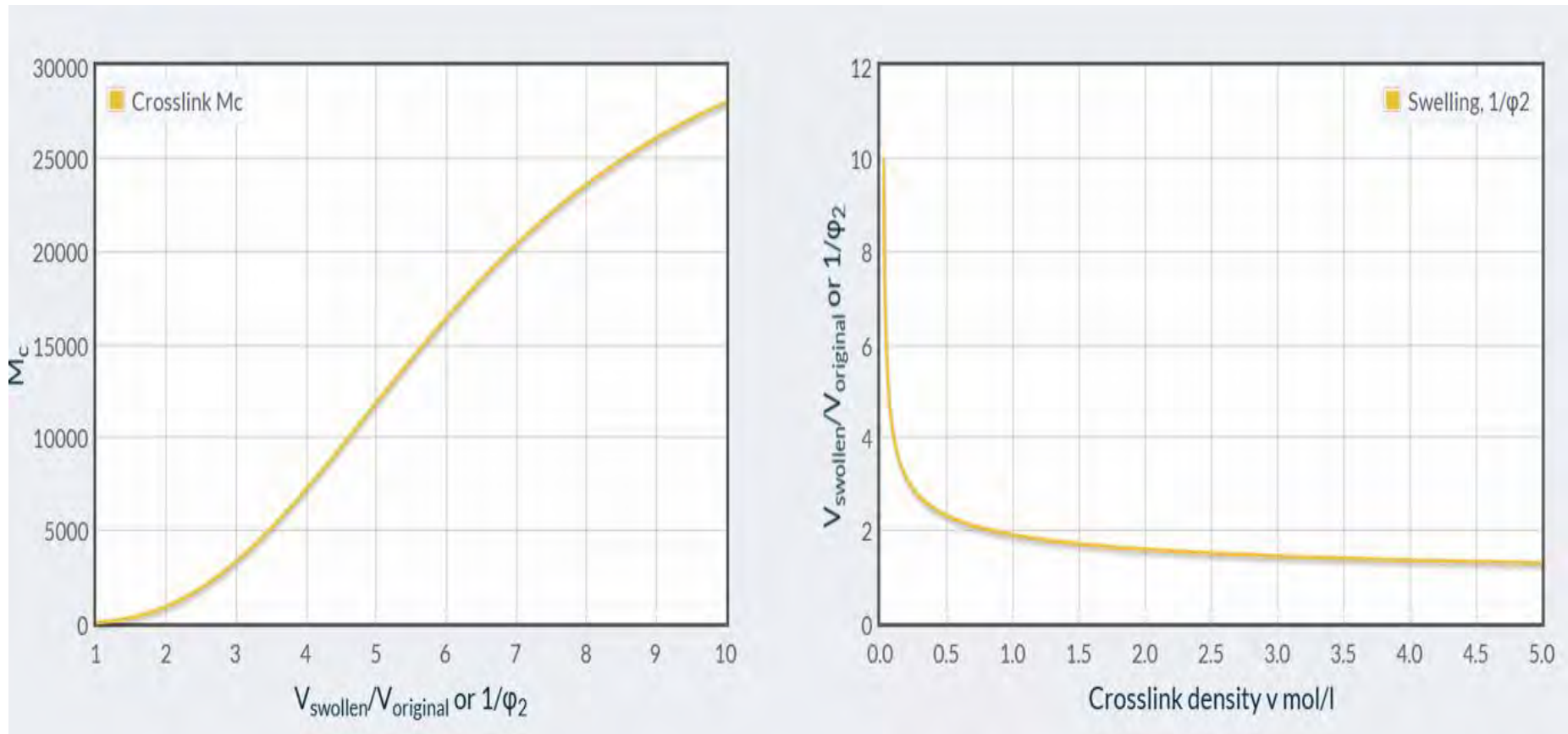
On M_c es el pes molecular mitjà reticular.



1940-1943 ESSO Laboratories de la Standard Oil

Equació de Flory-Rhener:

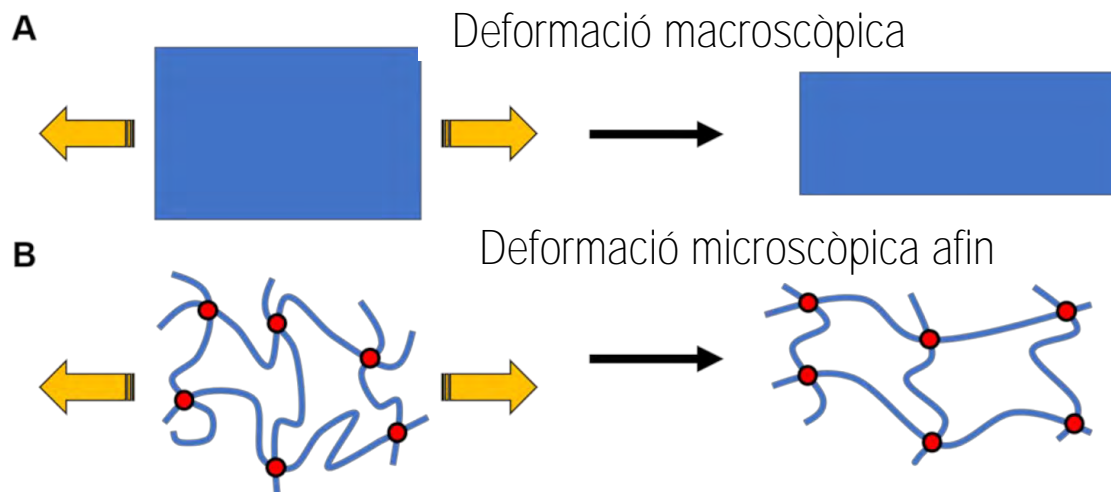
$$\frac{1}{M_c} = \frac{2}{M_2} - \frac{v_2}{\bar{V}_1} \frac{[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + X\phi_2^2]}{(\phi_2^{1/3} - \frac{1}{2}\phi_2)}$$



1943-1948 Goodyear Corporation

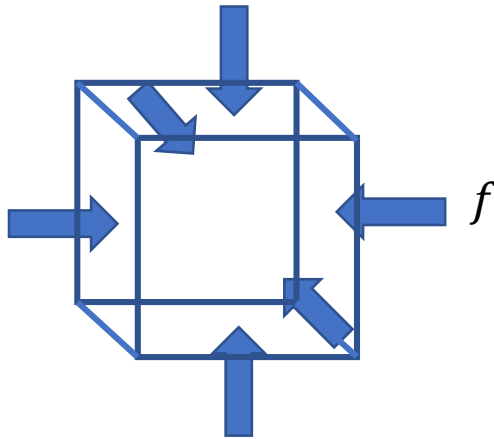
Al moment que Flory es va incorporar a Goodyear la companyia es dedicava únicament a la producció de productes de cautxú. Aquesta companyia es va fundar a finals del segle XIX i va agafar el nom del descobridor de la vulcanització del cautxú.

Flory **va continuar treballant en la teoria de l'elasticitat del cautxú** a partir de les propietats estadístiques de les cadenes aïllades, utilitzant el model de la deformació microscòpica isotròpica dels reticles:



1943-1948 Goodyear Corporation

Tenint en compte que la derivada de la energia lliure amb l'elongació es la força elàstica f , si la variació de l'energia interna es negligible, la força elàstica es de fet un efecte entròpic.



$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = -\frac{T}{L_0} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{L,V}$$

$$V_0 = 3 \cdot L_0 ; V = 3 \cdot \lambda \cdot L_0 \Rightarrow L = \lambda \cdot L_0$$

Si disposem d'una relació entre la entropia i λ podrem obtenir una teoria de la elasticitat de los elastòmers.

Això es pot aconseguir a través de la Mecànica Estadística:

$$S = k \ln \Omega$$

(on Ω es el nombre de microestats que adopta la cadena polimèrica).

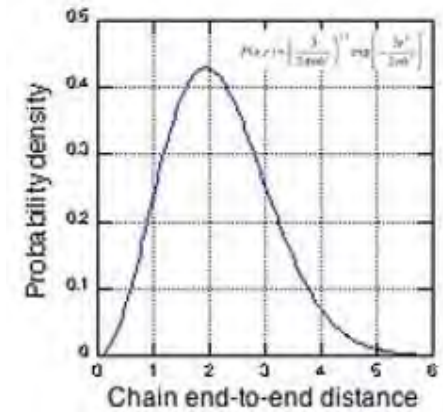
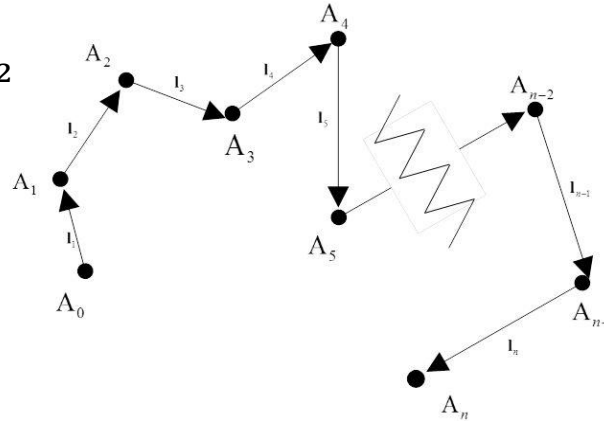
1943-1948 Goodyear Corporation

Flory va obtenir una expressió sobre la distribució de la longitud **de la cadena d'un polímer en dissolució:**

$$P_r = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta^2 R^2}$$

on

$$\beta = \frac{3}{2Nl^2} = \frac{3}{2 \langle R_0^2 \rangle}$$

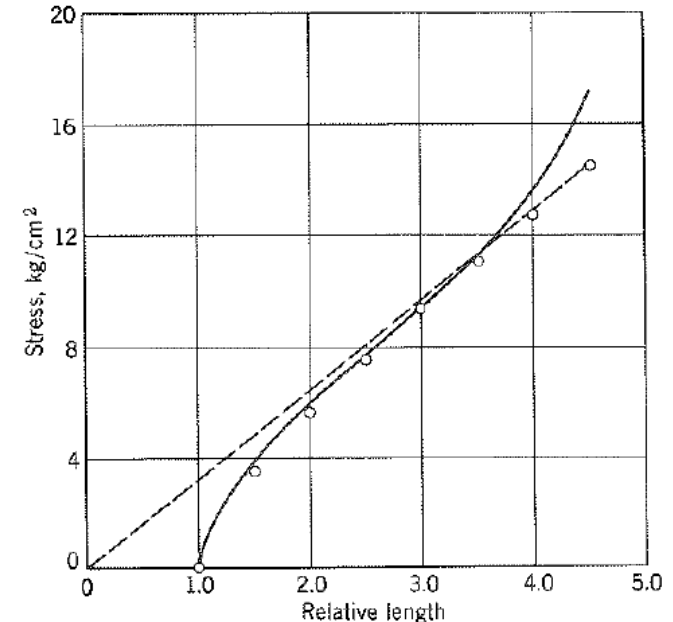


Introduint aquesta expressió en la de l'entropia:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} Nk \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)$$

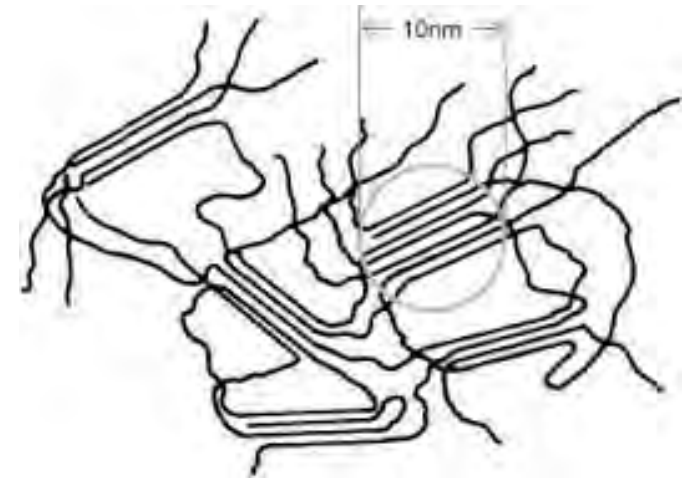
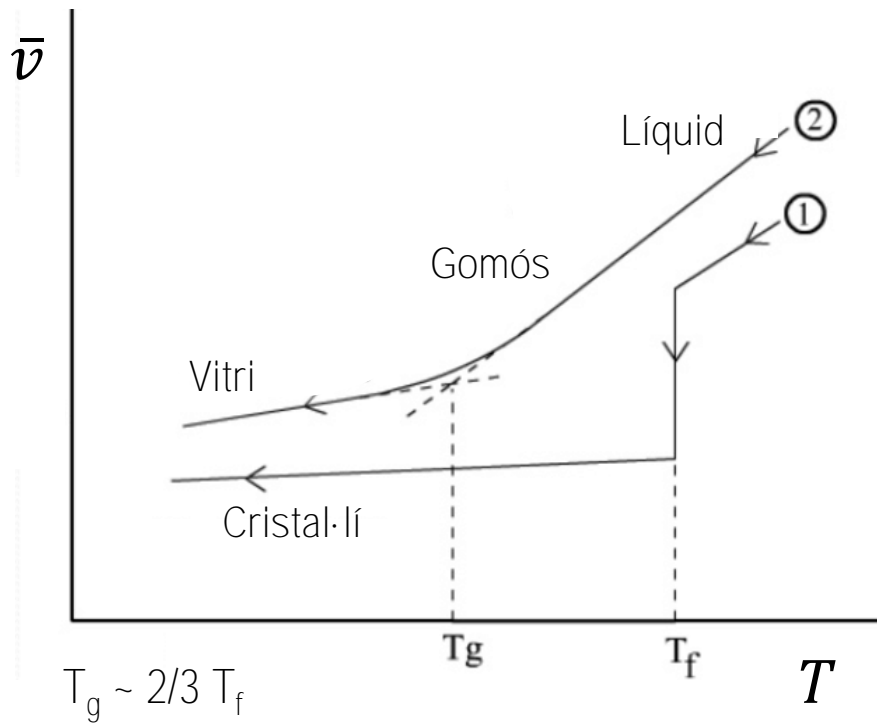
i per tant, la força:

$$f = NkT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$



1943-1948 Goodyear Corporation

Flory es va interessar per la termodinàmica de la cristal·lització dels polímers, un camp que no havia estat estudiat prèviament en detall. Per tant, va treballar en la temperatura de fusió y de transició vítria.



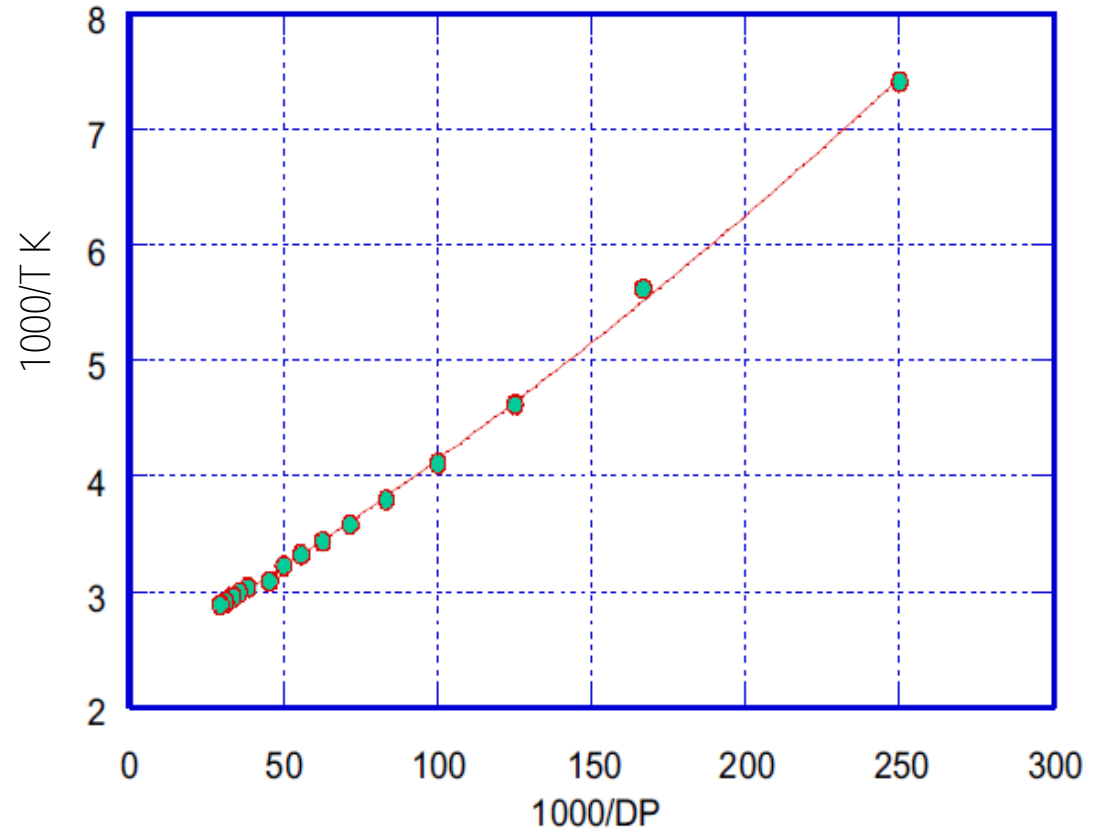
Els polímers presenten un grau de cristal·linitat que es pot definir mitjançant les diferències en el volum específic de l'estat cristal·lí i l'estat amorf.

$$w_c = \frac{\bar{v}_a - \bar{v}}{\bar{v}_a - \bar{v}_c}$$

1943-1948 Goodyear Corporation

Els seus estudis permeten relacionar la temperatura de fusió amb el grau de polimerització:

$$\frac{1}{T} = \frac{2R}{\Delta H \cdot \bar{x}_x} + \frac{1}{T_{max}}$$



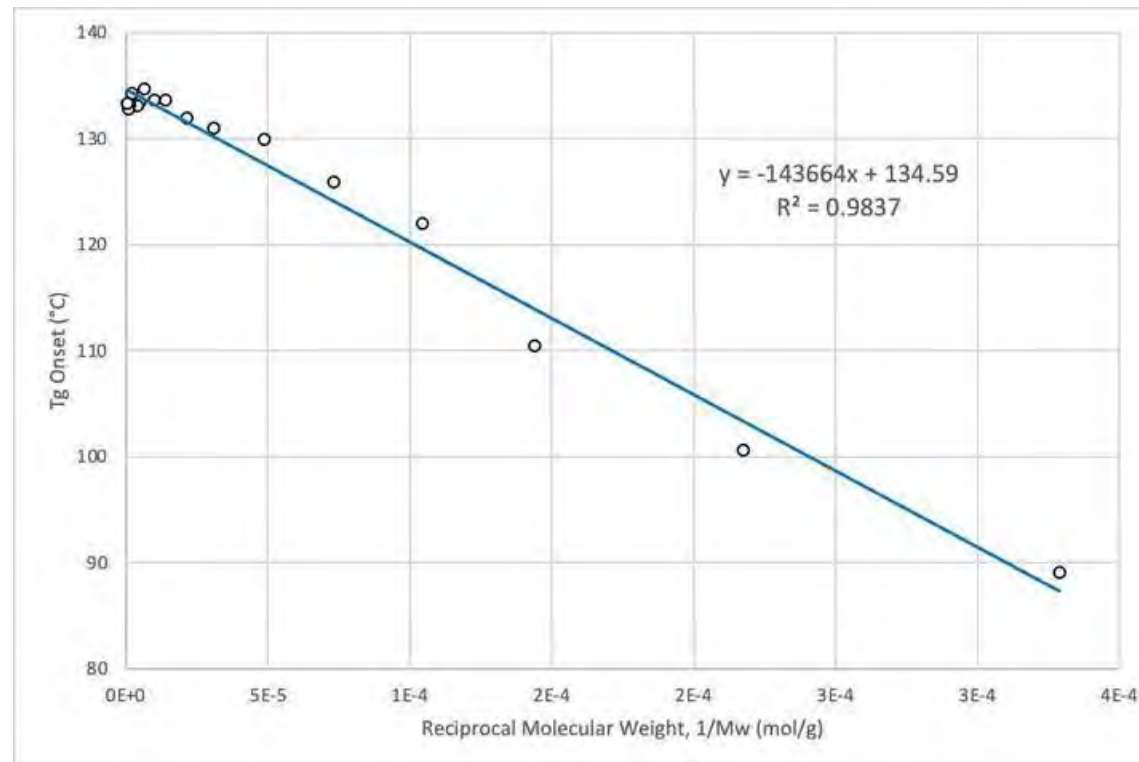
1943-1948 Goodyear Corporation

Flory va mesurar les viscositats de diferents polímers a temperatures properes a la de transició vítria. I va postular que la temperatura de transició vítria és la temperatura a la qual l'espai lliure disponible per als moviments moleculars aconseguia un valor mínim.

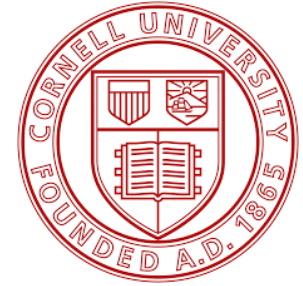
Polímers més petits tindran més espai i la temperatura de transició vítria es més petita.

Finalment, van establir una fórmula empírica coneguda com l'equació Flory–Fox:

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n}$$



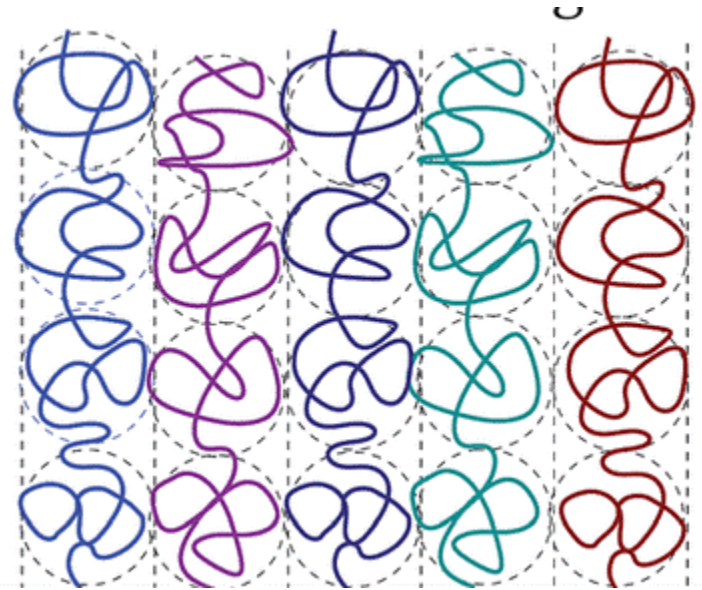
1948-1957 Universitat de Cornell

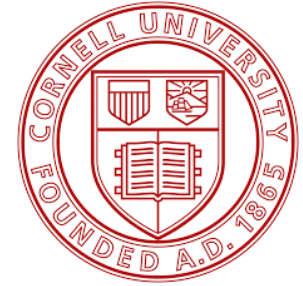


Flory es convidat per donar una conferència Baker i durant un any treballa en la escriptura del llibre *Principles of Polymer Chemistry* que encara es un llibre de referència en el camp.

Durant aquest any refina la teoria de Flory-Huggins per poder aplicarla a disoluciones diluidas, desenvolupant la teoria de Flory-Krigbaum.

En aquest refinament s'utilitza el concepte de volum exclòs, que té en compte el fet que les molècules de cadena real tenen dimensions laterals efectives i, per tant, no es poden creuar, i que, a més, els seus àtoms experimenten interaccions de van der Waals amb els seus veïns propers tant si els pertanyen a la mateixa cadena o a les molècules circumdants.





1948-1957 Universitat de Cornell

El valor del paràmetre de Flory, $X(T, \phi)$ es pot mesurar experimentalment de forma indirecta a través de mesures de pressió osmòtica:

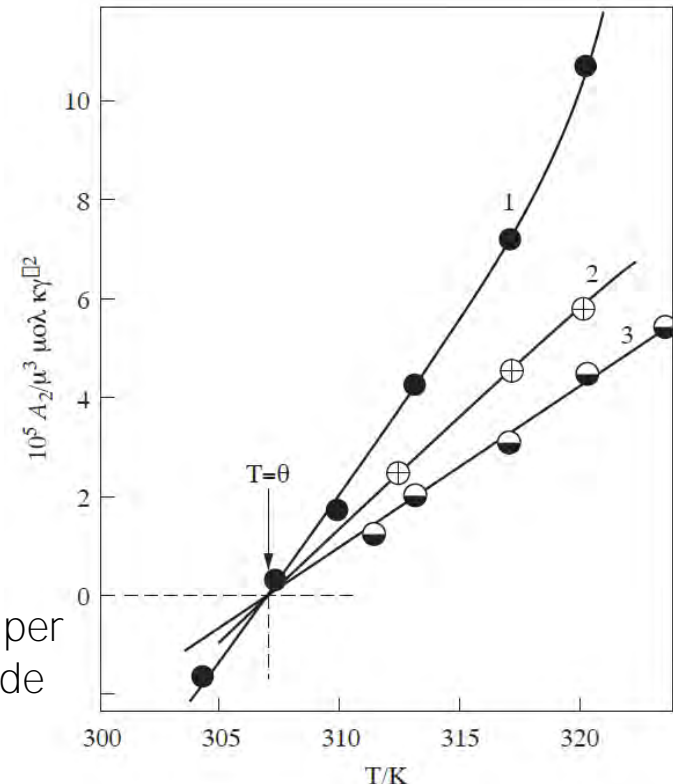
$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left(\frac{\phi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - X \right) \phi_2^2 + \dots \right) \quad (\text{on } V_1 \text{ es el volum molar del dissolvent}).$$

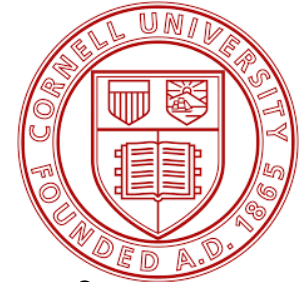
Llavors, el segon coeficient del virial A_2

$$A_2 = \frac{\phi_2^2}{\bar{V}_1} \left(\frac{1}{2} - X \right)$$

Quan $X=1/2 \Rightarrow A_2=0$ i la dissolució es comporta com ideal. A la temperatura on passa això es diu temperatura de Flory (Θ). Aquesta temperatura es pot comparar a la temperatura de Boyle per els gasos.

Variació de A_2 amb la temperatura per mostres de diferent pes molecular de Poli-(α -metilestirè) en ciclohexà





1948-1957 Universitat de Cornell

Flory **va continuar amb l'estudi de la** viscositat de les dissolucions de polímers.

Amb arguments que les cadenes polimèriques es comporten com esferes en un fluid, junt amb J. Fox van veure que la viscositat es proporcional al volum hidrodinàmic del polímer (que es pot calcular mitjançant el valor mitjà de la cadena polimèrica en solució) dividit per el seu pes molecular (eq. Flory-Fox):

$$[\eta] = \frac{\Phi \langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (\text{On } \Phi \text{ es la constant de Flory } 3,62 \cdot 10^{21})$$

Com r es pot relacionar amb el radi del polímer sense dissolvent r_0 , de forma que $r = \alpha r_0$

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{\langle r_0^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 = KM^{1/2} \alpha^3$$

K , depèn de la temperatura. Quan $T = \Theta$ (temperatura de Flory), $\alpha = 1$:

$$[\eta] = KM^{1/2}$$

Millors d'aquesta equació van ser proposades per Stockmayer:

$$[\eta] = KM^{1/2} + K''M$$

1957-1961 Mellon Institute for industrial Research



Flory es nomenat director executiu de recerca per establir un ampli programa de recerca bàsica.

L'Institut Mellon era una institució sense ànims de lucre, fundat a l'any 1913 per portar a terme recerca aplicada como part de la Universitat de Pittsburg. Flory havia estat nomenat membre del patronat de l'Institut quan era professor en Cornell on es va prendre la decisió d'incentivar la recerca bàsica a l'Institut.

Flory era la persona adequada per aquest càrrec, donada la seva **experiència investigadora desenvolupada entre l'acadèmica i la indústria** i li van fer una oferta que no va poder rebutjar.

Flory **va acceptar a condició que l'Institut assignés una quantitat significativa de diners per la recerca**, però després d'uns pocs anys, la junta no ho havia fet i Flory va decidir tornar a la vida acadèmica.

A l'any 1967 el Mellon Institute of Research i el Carnegie Institute of Technology es van fusionar per crear la prestigiosa Carnegie-Mellon University

1961-1975 Universitat de Stanford



Flory basat en els treballs de Volhenshtein, Nagai i Lifson va fer aportacions decisives a la mecànica estadística de macromolècules.

Aquests resultats estan recollits al seu llibre: *Statistical Mechanics of Chain Molecules* que va escriure quan era Professor a Stanford, però que recull els seus estudis al llarg de la seva carrera.

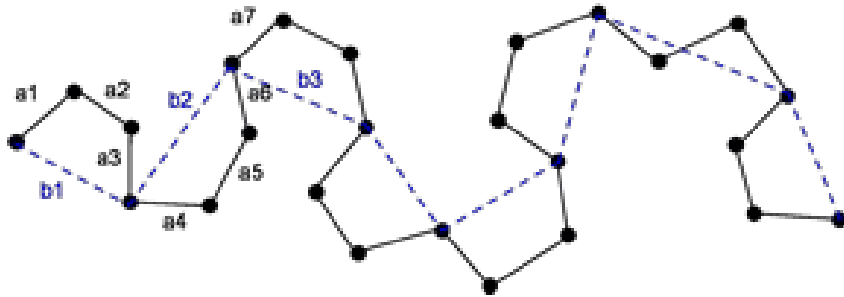
Tal i com Flory **va comentar en nombroses ocasions:** “La base química de les propietats especials dels polímers que els fan servir per a tantes aplicacions i funcions, tant en la naturalesa com en els objectes fabricats per l'home, no es basa en les peculiaritats de la unió química sinó en la seva constitució macromolecular, especialment, en les propietats associades a cadenes **moleculars llargues.**”

**Els seus treballs son un clar exemple d'estudis de relació estructura-
-propietats.**



1961-1975 Universitat de Stanford

Podem suposar un polímer es una cadena de N varetes de longitud l , que poden ser mes o menys independents.



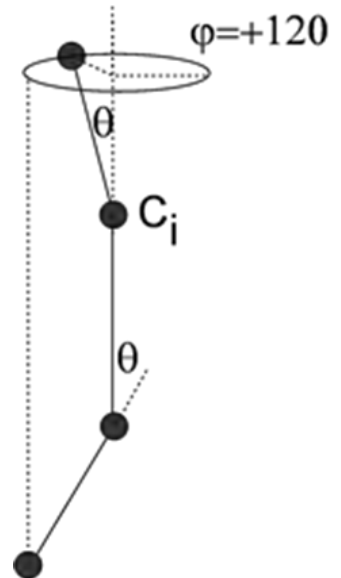
La primera aproximació es suposar que el polímer esta constituït de N varetes independents formant una cadena.

Es pot veure que es lògic pensar que la distribució de valors de la longitud de la cadena adopta una gaussiana

En aquest cas el valor mitjà: $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = N^{1/2} \cdot L$

Una millora d'aquest model es suposar que els elements de la cadena es comporten con varetes independents que poden girar lliurement. En aquets cas el valor mitjà de la distancia entre els extrems es:

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = N^{1/2} \cdot L \left(\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \right)^{1/2}$$

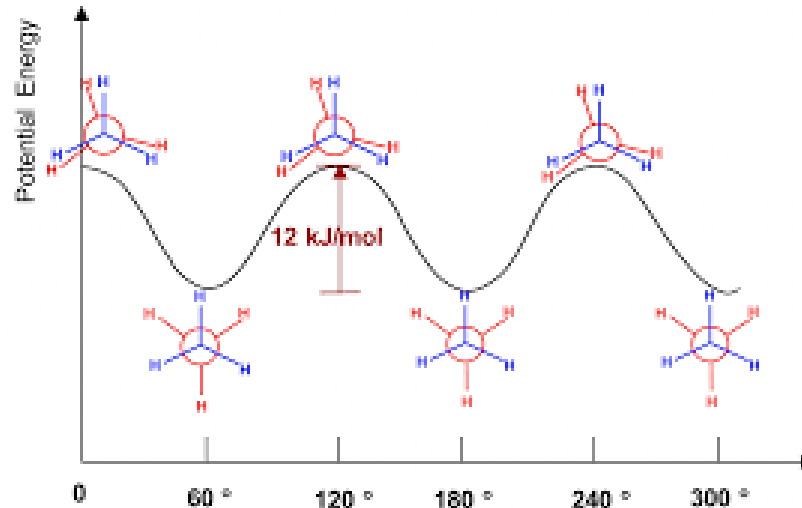


1961-1975 Universitat de Stanford



Flory estava interessat en millorar la descripció de les cadenes polimèriques per calcular les seves propietats, utilitzant les eines de la mecànica estadística. Amb aquest fi va desenvolupar el model dels estats isomèrics rotacionals

$$V(\phi) = \frac{V_0}{2} \left(1 - \cos \frac{\phi}{n}\right)$$



En aquest model cada monòmer de la cadena polimèrica es trobarà en una de les conformacions estables. En aquest cas, el valor mitjà de la distància entre extrems de la cadena es:

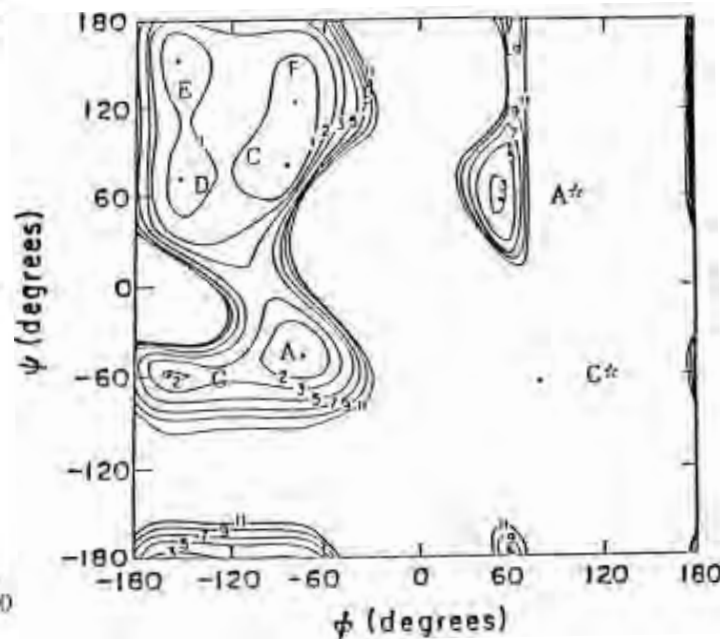
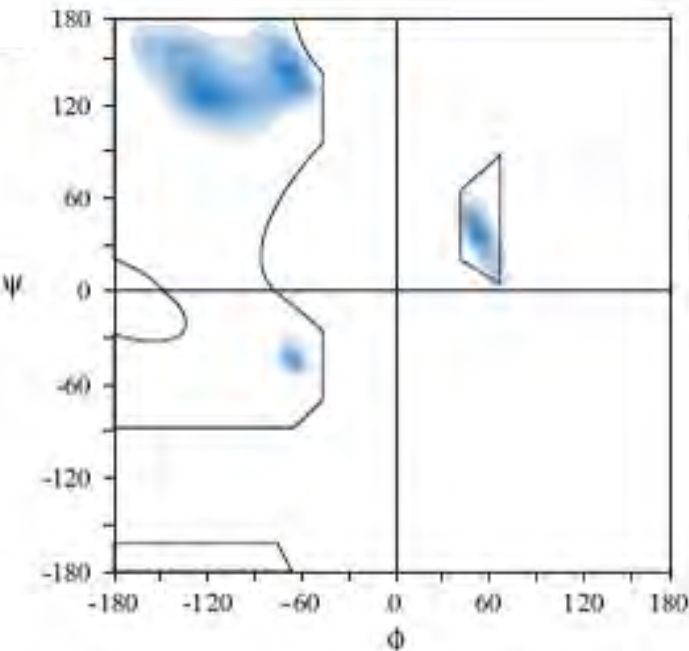
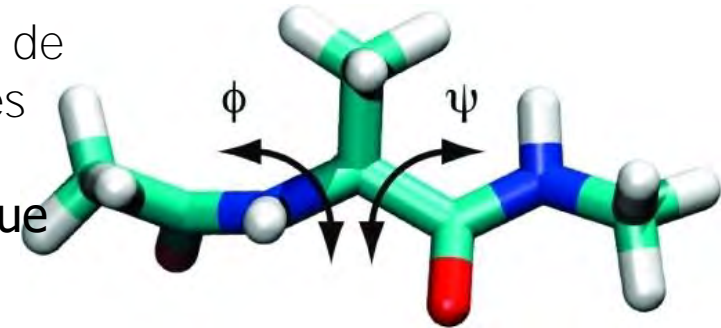
$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = N^{1/2} \cdot L \left(\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \right)^{1/2} \left(\frac{1 + \langle \cos\phi \rangle}{1 - \langle \cos\phi \rangle} \right)^{1/2}$$



1978. La meva connexió amb Paul J. Flory

Harold A. Scheraga va ser un col·laborador de Flory en Cornell, i va desenvolupar un camp de forces de mecànica molecular per l'estudi de pèptids.

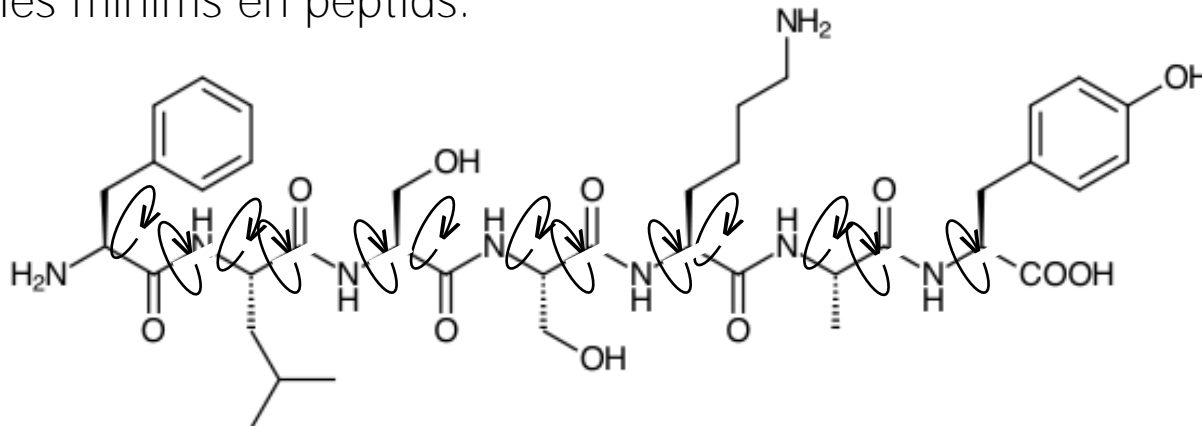
Va desenvolupar un programa de càlcul que permetia calcular les energies de conformacionals de aminoàcids i pèptids (ECEPP) i verificar els mapes que havia trobat Ramachandran uns anys abans mitjançant l'anàlisi de l'estructura de proteïnes i que Flory va també trobar posteriorment.



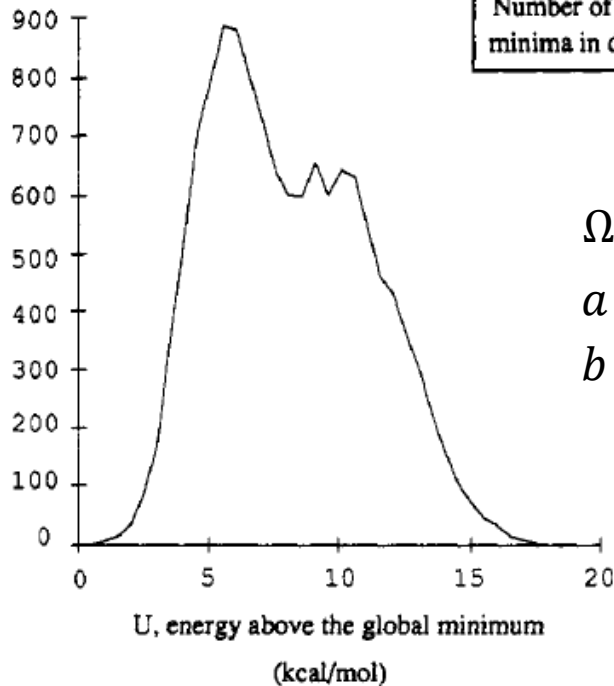
H. A. Scheraga

1990. La meva connexió amb Paul J. Flory

Scheraga va ser dels primers en parlar del problema dels múltiples mínims en pèptids.



Number of conformational minima in dodecanoic acid



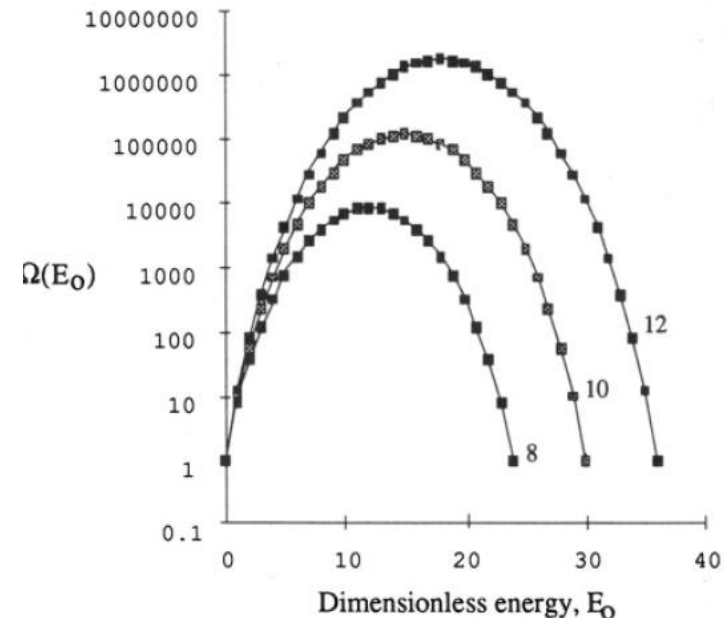
$$\Omega(f, m) \sim e^{m^{1/2}(af-1)-bf}$$

$$a = 0.913$$

$$b = 0.243$$



RIS model



1975- Universitat de Stanford. Professor Emerit



Lluitador incansable pels drets humans dels científics oprimits a l'estranger durant els darrers 10 anys de la seva vida, amb la complicitat i recolzament i ajut decisius per la seva companya Emily.

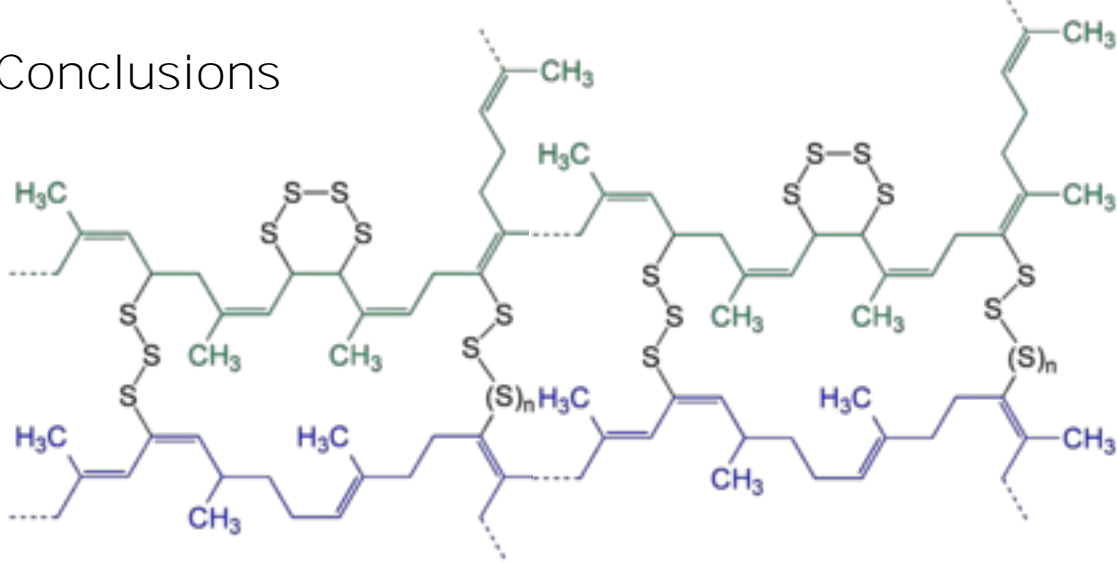
Al 1980 va ser membre de la delegació dels Estats Units a un *fòrum científic de 35 nacions a Hamburg (Alemanya)*, on es va debatre sobre la cooperació científica i els drets humans en virtut dels *Acords d'Hèlsinki (1975)* sobre seguretat, economia i drets humans.



Flory va ser cofundador, portaveu i **activista de l'associació SOS** (Scientists for Sakharov, Orlov, and Shcharansky), una associació formada per uns 9.000 científics de tot el món que van retirar voluntàriament la seva cooperació científica amb els soviètics en resposta als empresonaments dels tres científics.



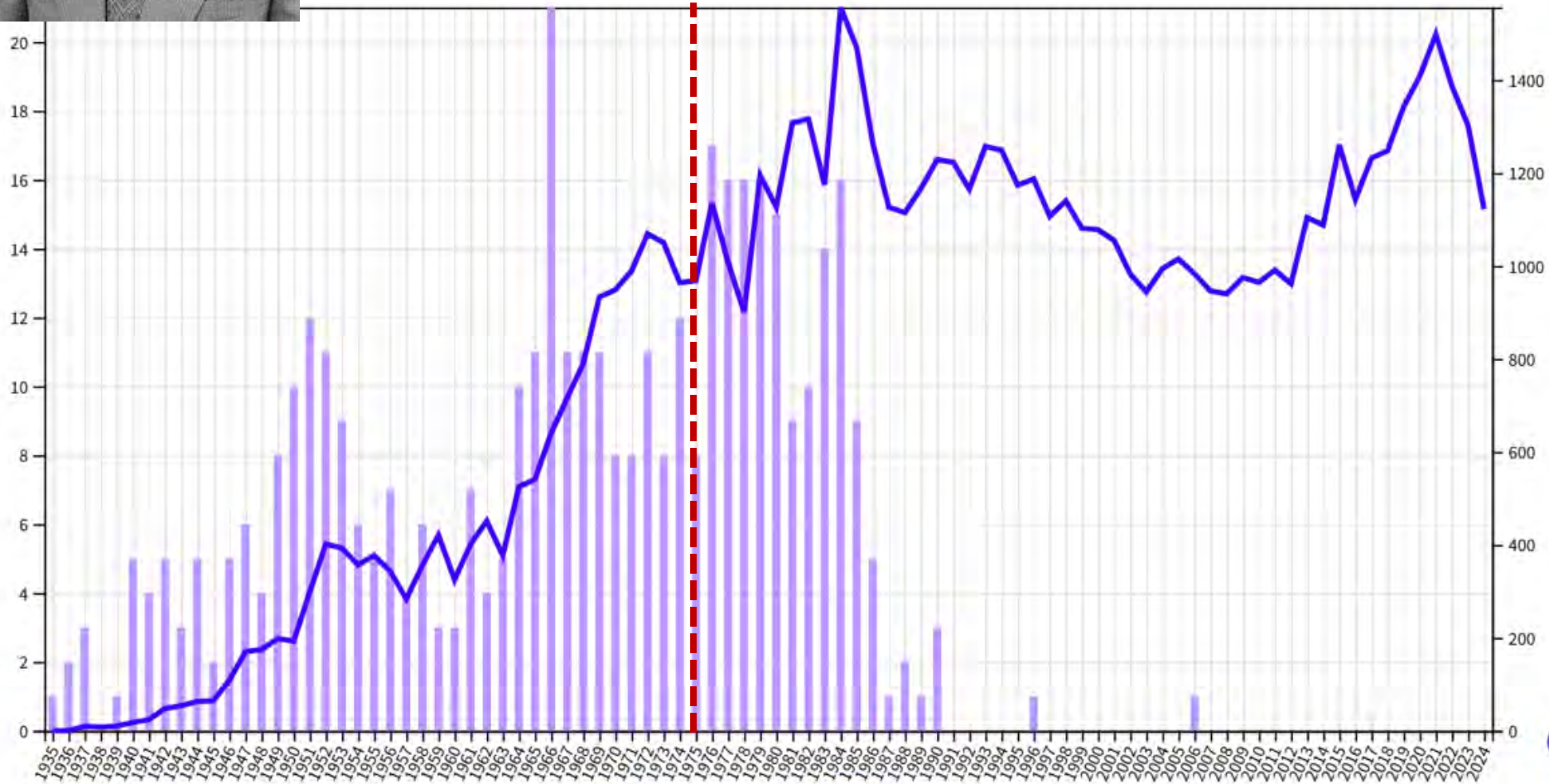
Conclusions



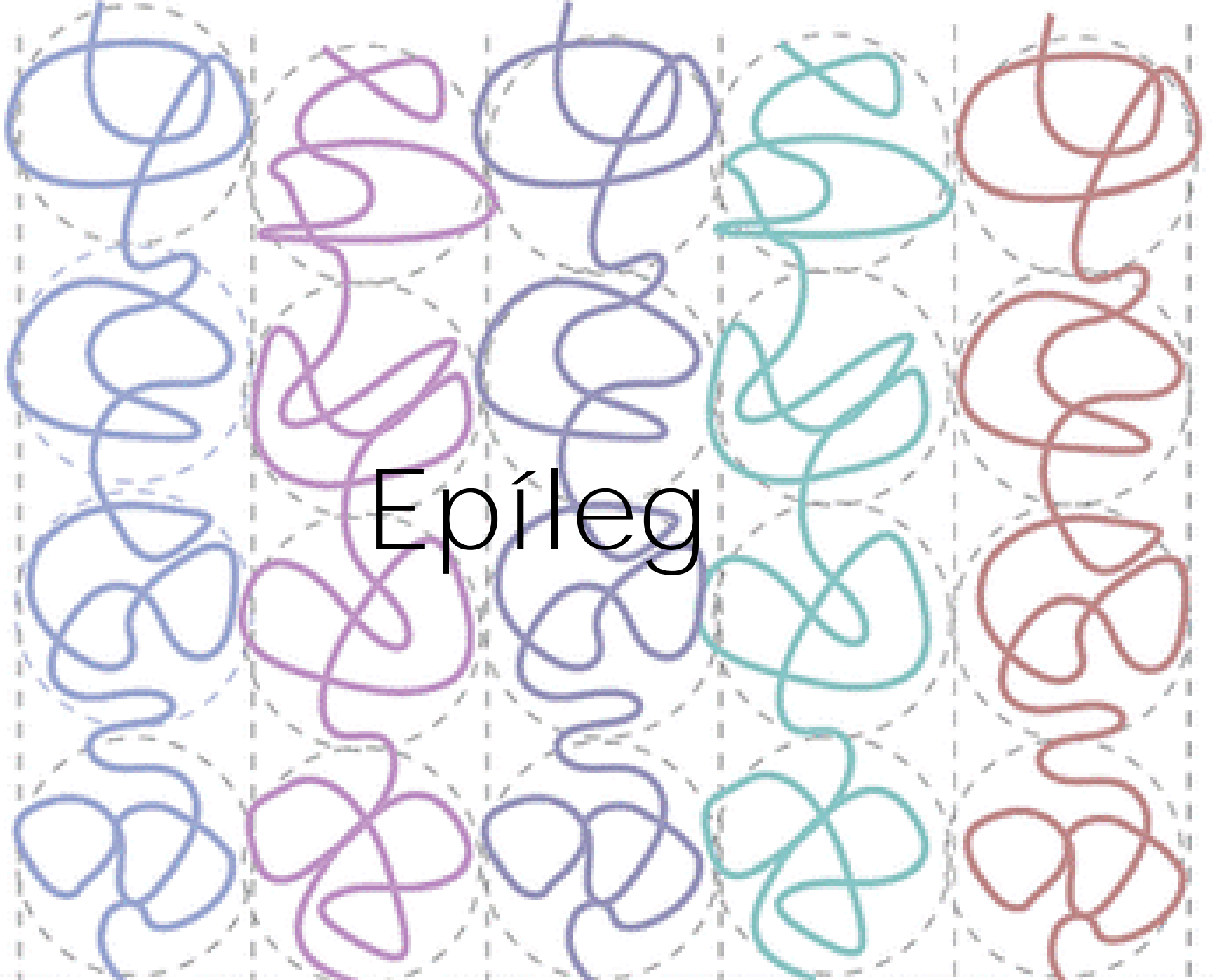
- Arquitecte de la fonamentació de la ciència de polímers aplicant els principis de cinètica i termodinàmica
- Científic referent que va treballar tant a la indústria com a **l'acadèmia**
- **Exemple d'autor paradigmàtic** en la utilització de relacions estructura-propietats
- Defensor dels drets humans de científic dissidents.



Impacte de la recerca de Paul J. Flory. Índex H=134



Επίλεξ

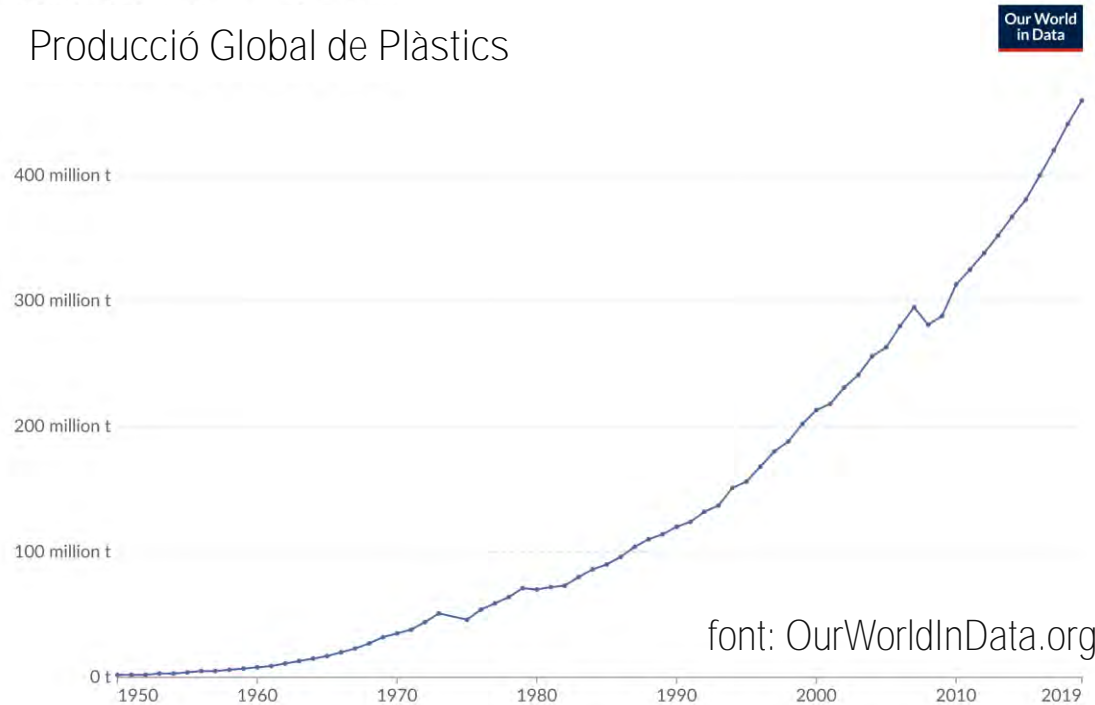


Polimers i l'economia

Els materials polimèrics són excepcionals pel que fa a la combinació única de relació cost/rendiment atractiva, baixa demanda d'energia durant la preparació i processament, subministrament flexible de matèries d'alimentació, equilibris ecològics atractius i ecoeficiència, processament fàcil amb cicles curts típics de la producció en massa industrial moderna i la seva extraordinària versatilitat, pel que fa als seus perfils de propietat, rangs d'aplicació i reciclatge de residus.

Des de mitjans de la dècada de 1970, la producció de polímers industrials s'ha anat duplicant cada 10 anys i l'any 2019 va ser de 459,7 Mtm

Producció Global de Plàstics



font: OurWorldInData.org

Reciclatge de polímers, el gran repte social

Les tres principals finalitats del plàstic reciclat són la reutilització directa, l'aprofitament com a matèria primera per a la fabricació de nous productes i la seva utilització com a combustible o per produir nous productes químics. (A.S. Pottinger *et al.*, *Science* 10.1126/science.adr3837 (2024)).



Aquesta setmana, delegats de 175 països es troben reunits a Busan, Corea del Sud, per a la cinquena i última sessió del Comitè de Negociació Intergovernamental per redactar un Tractat mundial sobre plàstics.

Un punt fonamental de les discussions es que els productors siguin responsables del cicle de vida dels seus productes (Responsabilitat Ampliada del Productor), especialment després de l'ús dels consumidors.



¡Gràcies per la
vostra atenció!