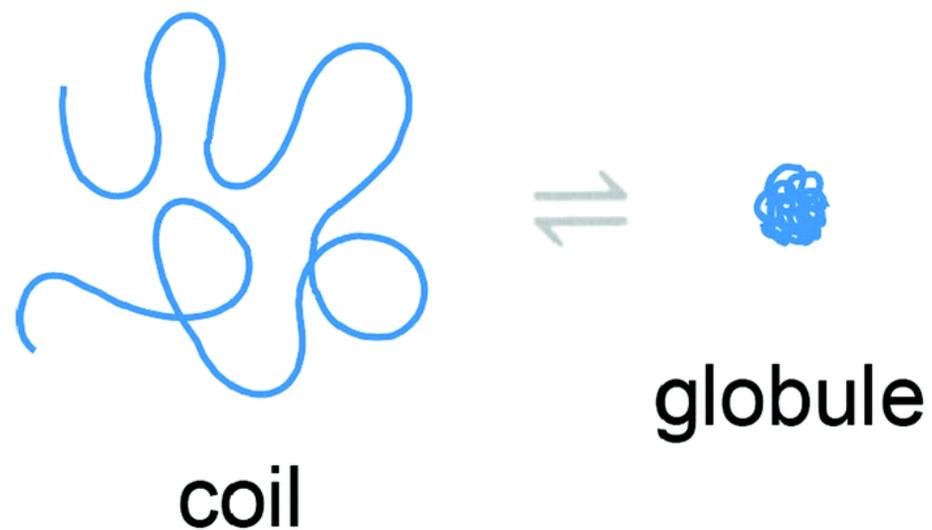


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.

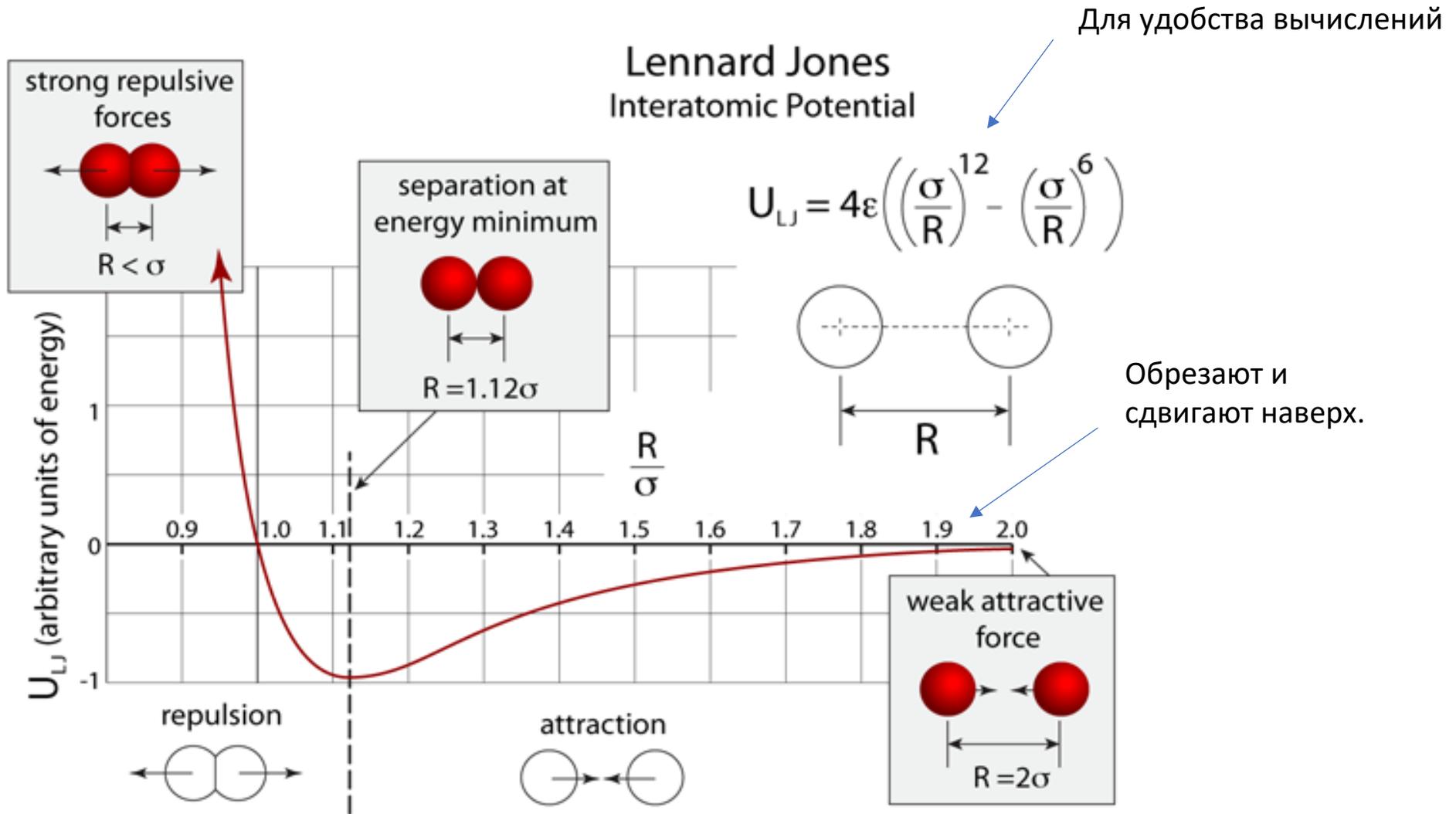


Переход клубок-глобула

Контрольные вопросы по прошлой лекции

1. Чему равен модуль упругости резины при малых деформациях?
2. Какие причины вызывают отклонение реальных измерений от теоретической зависимости?
3. Какой вид имеет потенциал Леннард-Джонса?
4. Что такое коэффициент набухания?
5. Что такое вириальное разложение?
6. Какие значения принимает второй вириальный коэффициент?
7. Чему равен размер набухшего полимерного клубка?
8. Чему равна концентрация перекрывания для набухших полимерных клубков?
9. Что такое «блоб» в полуразбавленном растворе?
10. О чем говорит теорема Флори? Как ее доказать?

Потенциал Леннард-Джонса



Используется также для потенциала взаимодействия частиц разного сорта.

Второй вириальный коэффициент и потенциал Леннард-Джонса

$$U = V k_B T [\varphi^2 B + \varphi^3 C + \dots]$$

Мера неидеальности газа – сжимаемость

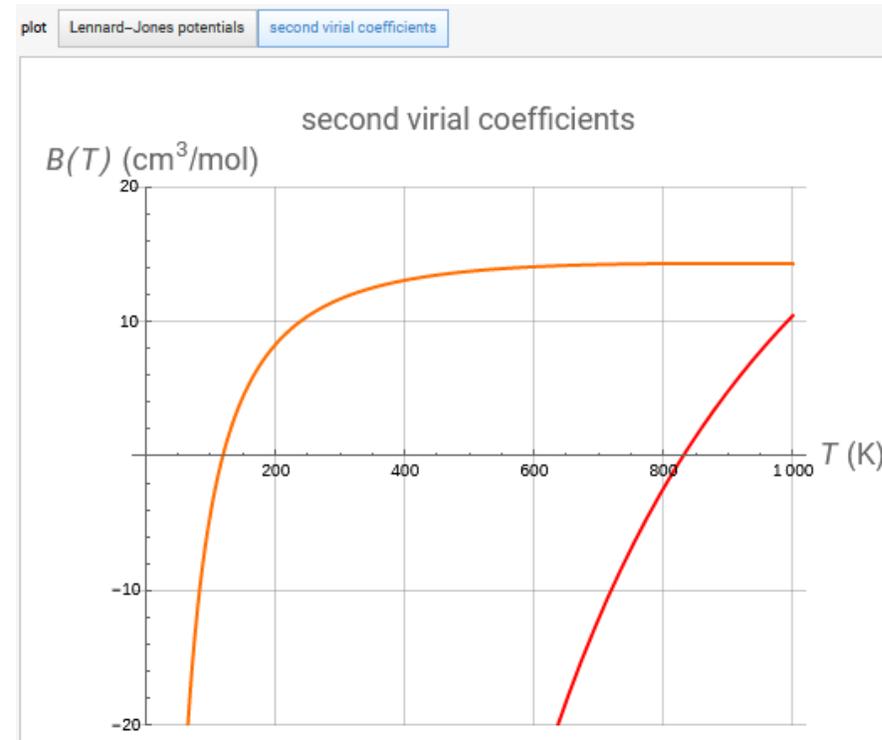
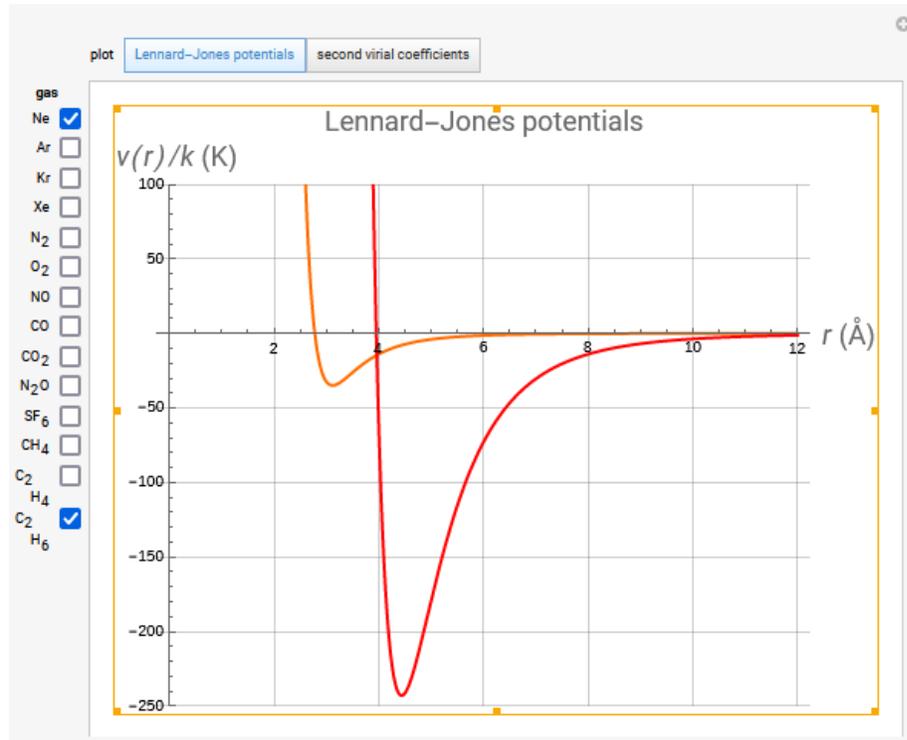
$$Z \equiv \frac{P}{RT\rho} = A + B\rho + C\rho^2 + \dots$$

Вириальное разложение связано со статистической механикой:

$$B = -2\pi \int_0^\infty r^2 \left(e^{\frac{-U(r)}{k_B T}} - 1 \right) dr$$

Вириальные коэффициенты, $A \equiv 1$

Любой парный потенциал, включая Леннард-Джонса



«Подход Флори» набухания полимерного клубка

Свободная энергия:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

баланс упругости и набухания: в равновесии $F = \min, \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

Набухание за счет
исключенного объема

Сопротивление набуханию за
счет энтропийной упругости

$$U(\alpha) = V k_B T \varphi^2 \mathbf{B} \approx \frac{k_B T \mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3}$$

$$S(\alpha) \approx -\frac{k_B 3R^2}{2Nl^2} = -\frac{3}{2} k_B \alpha^2$$

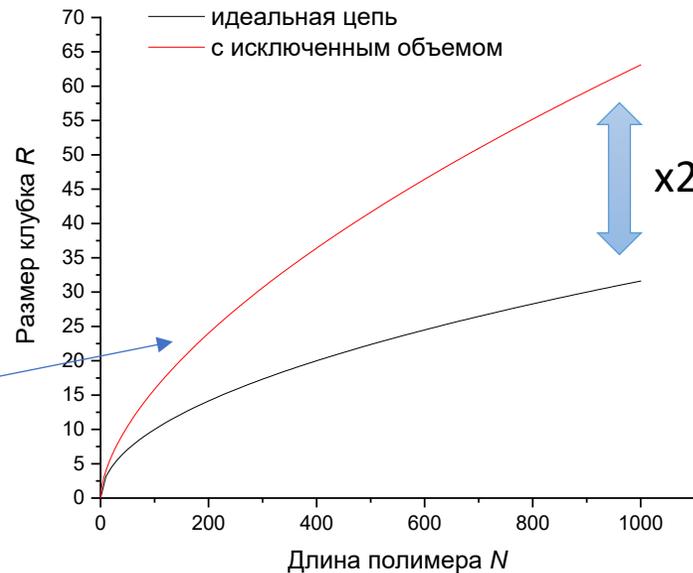
$$F(\alpha) = \frac{k_B T \mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + \frac{3}{2} k_B T \alpha^2$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -3 \frac{k_B T \mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^4} + 3 k_B T \alpha = 0$$

$$\alpha_{eq} = \left(\frac{N^{\frac{1}{2}} \mathbf{B}}{l^3} \right)^{\frac{1}{5}} \sim N^{\frac{1}{10}}$$

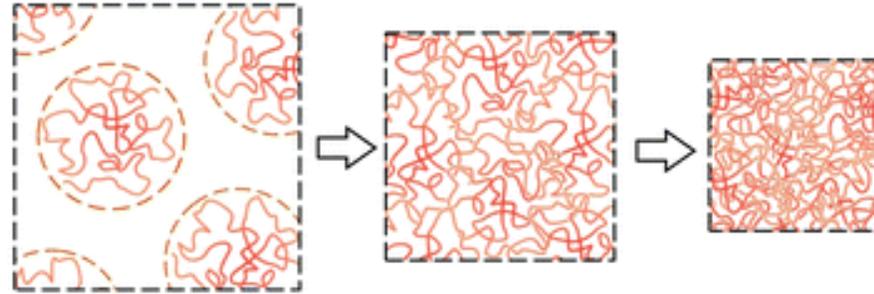
Коэф. набухания не константа, он
зависит от длины цепи.

$$R \approx \alpha R_0 \sim N^{\frac{1}{10}} N^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{3}{5}}$$



Концентрированные полимерные растворы и теорема Флори

$$R \approx \alpha R_0 \sim N^{\frac{3}{5}}$$



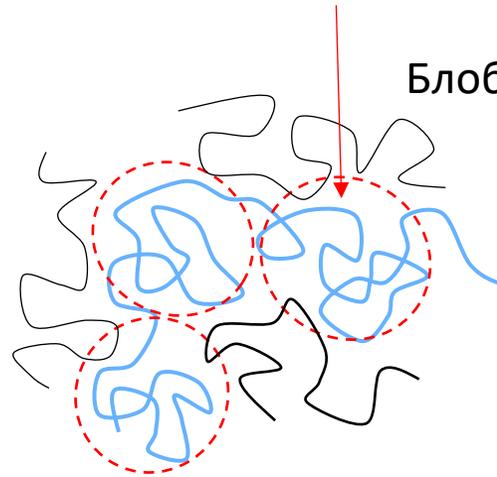
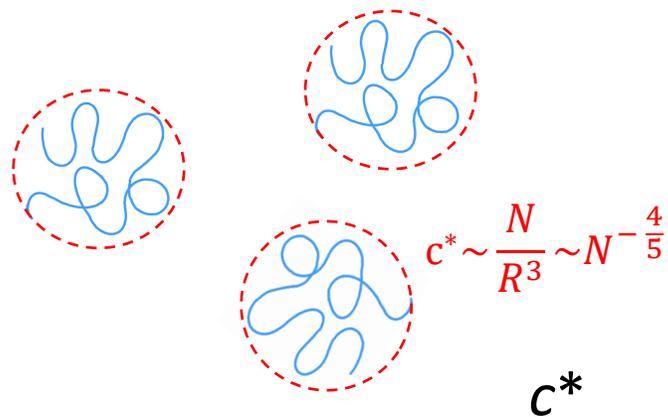
$$R \sim N^{\frac{1}{2}}$$

Теорема Флори:
в расплаве все цепи
становятся
«идеальными»

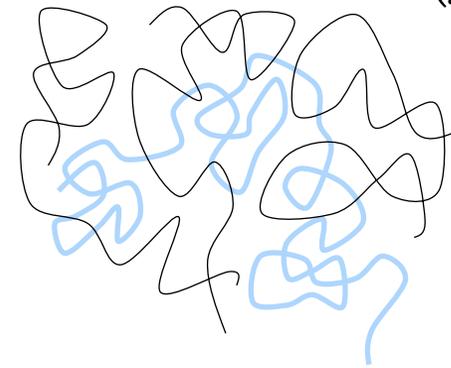
Что происходит при превышении концентрации c^* ? Объемные взаимодействия «экранируются».

«Блоб» - характерный участок цепи длиной g^* и размером ξ^*

Блобы образуют гауссову цепь $R \sim \xi^* \left(\frac{N}{g^*}\right)^{1/2}$



20 ÷ 50%



100%

Разбавленный раствор

«Полуразбавленный» раствор

Концентрированный раствор

Расплав

«Плохой» и «хороший» растворители

При отталкивании между звеньями цепочка набухает, такой растворитель называется «хорошим» (good).

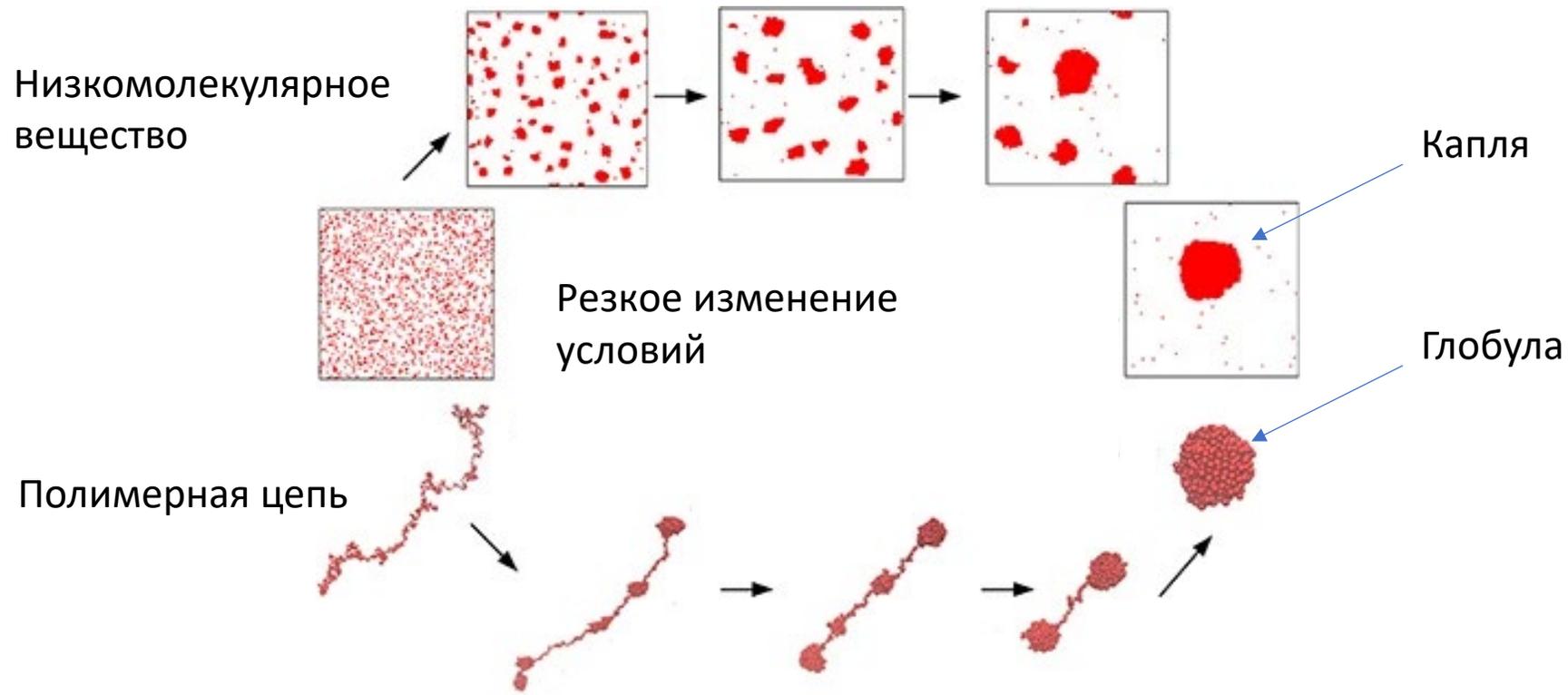
Что если контакт двух мономерных звеньев энергетически выгоден, они притягиваются?

В разбавленном растворе происходит «поджатие» и последующий «коллапс» клубка.

Такой растворитель называется «плохой» (poor).

Промежуточный растворитель, при котором набухание компенсирует поджатие, называется

θ -растворитель (θ -условия, θ -температура), а соответствующая состояние - θ -точка.



Типичные растворители и таблица растворимости/устойчивости

Polar Aprotic Solvents

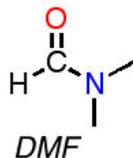
common uses: for S_N2 reactions



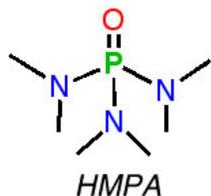
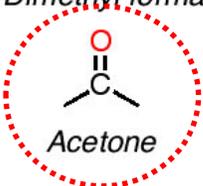
Dimethyl sulfoxide



Acetonitrile



N,N-Dimethylformamide



Hexamethylphosphoramide

Chlorinated Solvents

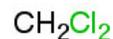
common uses: free radical reactions, halogenation reactions



Carbon tetrachloride



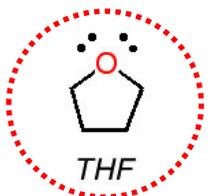
Chloroform



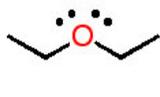
Dichloromethane
(Methylene chloride)

Ethers

common uses: Grignard reactions, reactions of organolithiums



Tetrahydrofuran



Diethyl ether



Dimethoxyethane

	DCM	Hexane	Toluene	EA	MEK	Acetone	IPA	Ethanol	Methanol	Water
PDMS	o									
PEBAX			o							
PTMSP	d	d	d							
latrimid	d									
PSf	d									
PES	d									
PEI	d									
P84										
PAN										
Swelling	0%		16%			50%				100%

d = dissolved, o = measurement not possible (no optical contrast between polymer and solvent)

	ETFE	FEP/TFE/PFA	FLPE	FLPP	HDPE	LDPE	PC	PETG	PP	PVC	TPE**
Acids, dilute or weak	E	E	E	E	E	E	E	G	E	E	G
Acids,** strong / concentrated	E	E	G	G	G	G	G	N	G	G	F
Alcohols, aliphatic	E	E	E	E	E	E	E	G	E	E	E
Aldehydes	E	E	G	G	G	G	G	G	E	G	E
Bases/Alkali	E	E	F	E	E	E	N	N	E	E	F
Esters	G	E	G	G	G	G	N	G	G	N	N
Hydrocarbons, aliphatic	E	E	E	G	G	F	G	G	G	E	E
Hydrocarbons, aromatic	G	E	E	N	N	N	N	N	N	N	N
Hydrocarbons, halogenated	G	E	G	F	N	N	N	N	N	F	N
Ketones, aromatic	G	E	G	G	N	N	N	N	N	F	N
Oxidizing Agents, strong	E	E	F	F	F	F	F	F	F	G	N

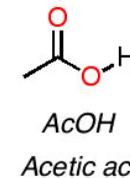
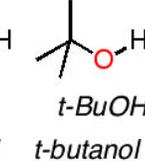
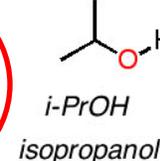
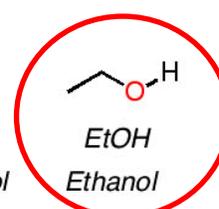
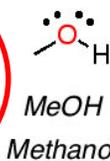
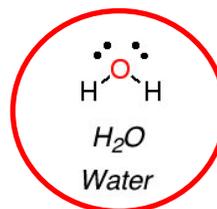
*not for tubing chemical resistance (except pvc)

**except for oxidizing acids (see Oxidizing Agents, strong)

*** TPE gaskets

Polar protic solvents

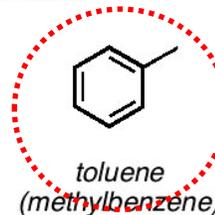
common uses: S_N1 and E_1 reactions, reactions involving acids and bases



Hydrocarbon solvents



benzene



toluene
(methylbenzene)



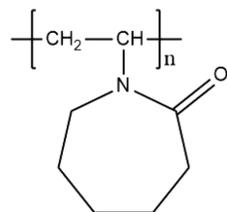
n-hexane



pentane

Опыты.

Полуразбавленный раствор
поливинилкапролактама в воде.



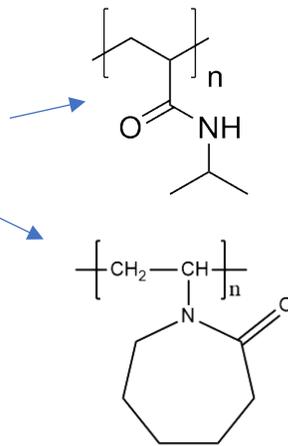
Термочувствительные полимеры и эффект “несорастворимости”

Термочувствительные полимеры: полимеры с «обратной» зависимостью растворимости от температуры. Это происходит за счет перестроения сетки водородных связей.

Примеры:

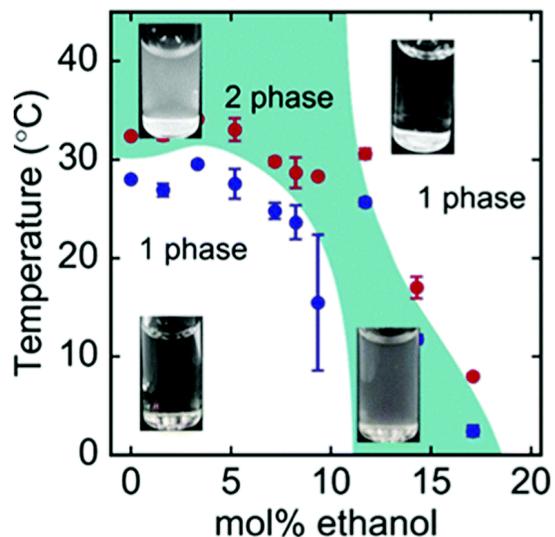
Poly-N-isopropyl acryl amide (PNIPA)

Poly-N-vinylcaprolactam (PNVCL)

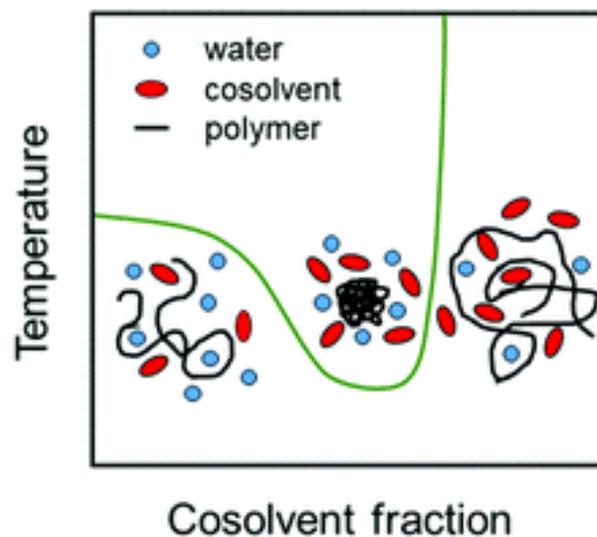


Сонерастворимость (cononsolvency) полимера в двух растворителях: растворимость отдельно в каждом растворителе, но выпадение в осадок в их смеси.

Polypeptides

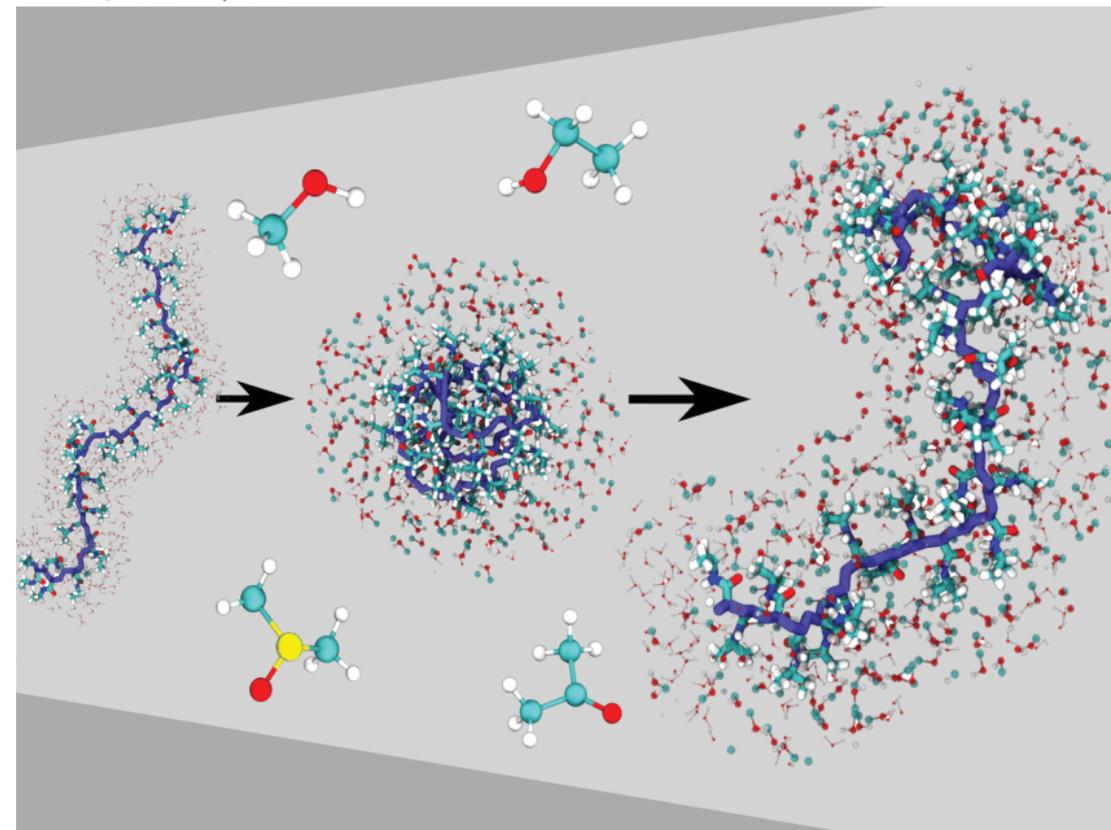


θ -temperature



Soft Matter

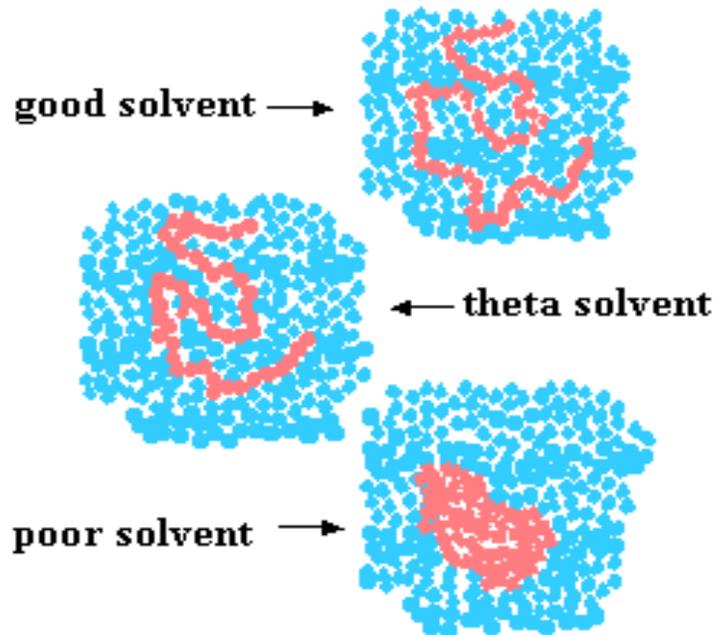
rsc.li/soft-matter-journal



ISSN 1744-6848

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle}$$

Три состояния одиночной полимерной цепи:



$\alpha > 1, B > 0$ – набухание, **good solvent**

$\alpha = 1, B \approx 0$ – идеальная цепь, **θ -solvent**

$\alpha < 1, B < 0$ – коллапс, **poor solvent**

$$R \sim N^{\frac{3}{5}}$$

$$R \sim N^{\frac{1}{2}}$$

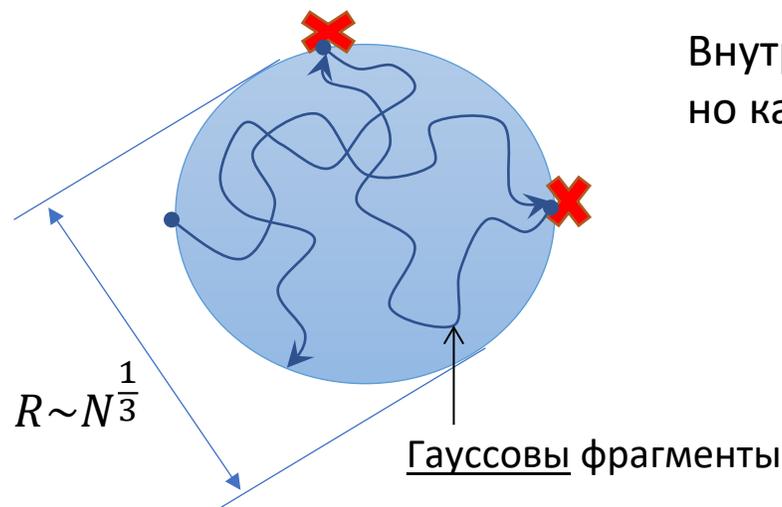
?

Как зависит радиус плотной капли от количества молекул? $N \approx V = \frac{4}{3}\pi R^3 \Rightarrow R \sim N^{\frac{1}{3}}$

Рассмотрим одновременно набухание и коллапс: переход клубок-глобула

α – коэффициент набухания

Чему равна энтропия полимерной глобулы размером αR ?



Внутри глобулы все конформации «невозмущенные» (работает теорема Флори), но каждый «вынужденный поворот» добавляет проигрыш в энтропии $\sim k_B T$

Средняя длина цепи, не чувствующая край глобулы $g^* \sim R^2 = N^{\frac{2}{3}}$, всего таких участков $\frac{N}{g^*}$

Общий проигрыш в энтропии при зажатии в сферу αR :

$$-TS \sim k_B T \frac{N}{R^2} = k_B T \frac{1}{\alpha^2}$$

$$\frac{R_0^2}{R^2}$$

Энтропийный вклад:

$$-TS(\alpha) \sim k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

Набухший клубок

$$\sim k_B T \alpha^2$$

Глобула

$$\sim k_B T \frac{1}{\alpha^2}$$

Идеальная цепь

$$\sim k_B T$$

«Интерполяционная» формула

имеет минимум при $\alpha = 1$

Переход клубок-глобула

α – коэффициент набухания

Рассмотрим возможность притяжения между мономерными звеньями: $\mathbf{B} < 0$ ($T < \theta$).

Надо рассматривать следующее приближение вириального разложения, учитывающее тройные столкновения.

$$U = V k_B T [\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C} + \dots]$$

обычно $\mathbf{C} > 0$.

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

Энергетический вклад:

Энтропийный вклад: $-TS(\alpha) \sim k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$

$$U(\alpha) \sim R^3 k_B T (\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C}) \sim k_B T \left[\frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6} \right]$$

Общее выражение для свободной энергии цепи с объемными взаимодействиями:

$$F(\alpha) = k_B T \frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + k_B T \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6} + k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

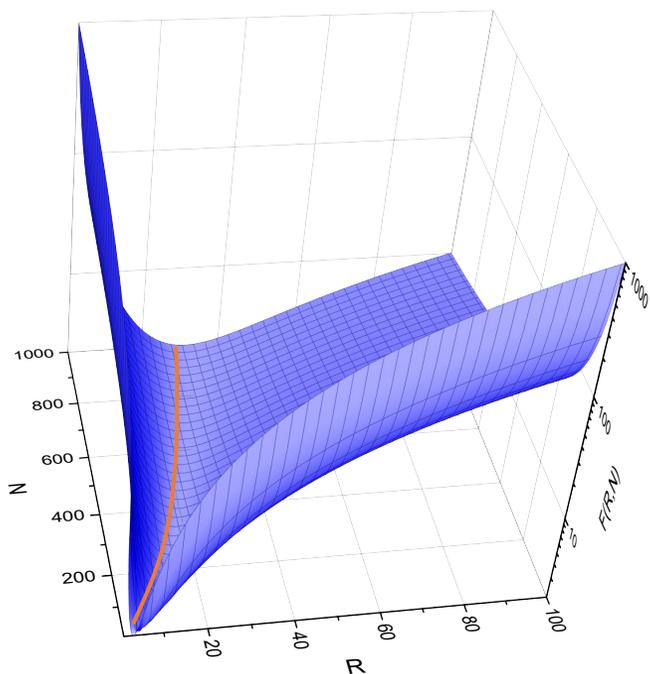
Минимум соответствует $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

Переход клубок-глобула

Как ведет себя свободная энергия?

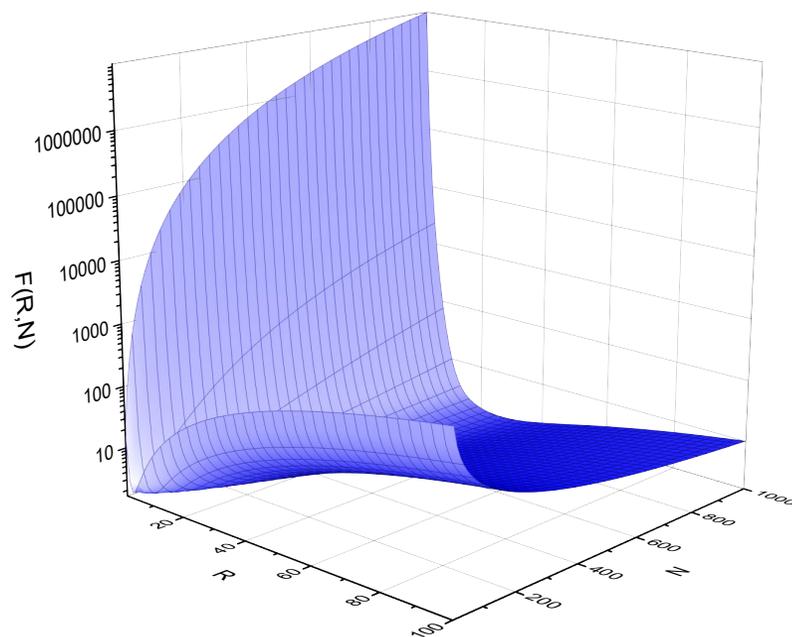
$$F(\alpha) = k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) + k_B T \frac{BN^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + k_B T \frac{C}{l^6 \alpha^6}$$

$B=0$
 $C=0$



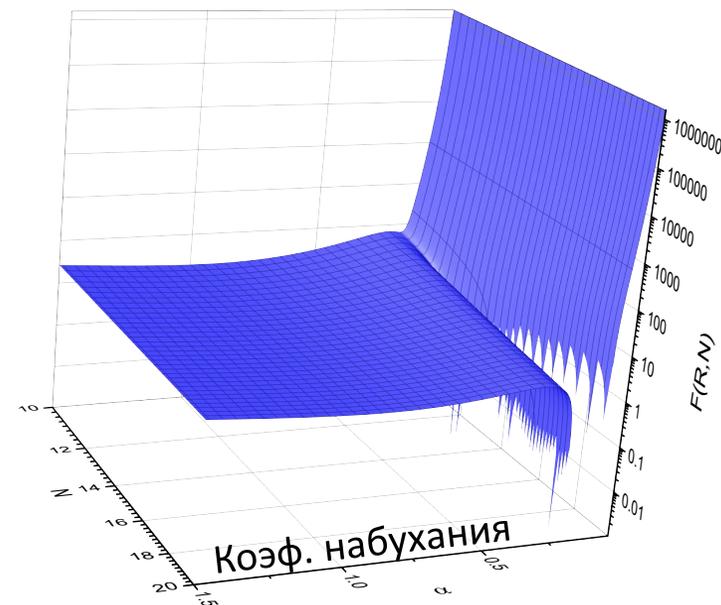
Без объемных взаимодействий –
идеальная цепь

$B=-0.01$
 $C=0.01$



Слабые взаимодействия – как будто
ничего не изменилось

$B=-0.05$
 $C=0.0001$



Присмотримся поближе к точке
перехода клубок-глобула

Переход клубок-глобула

Рассмотрим решение о минимизации в более удобном виде

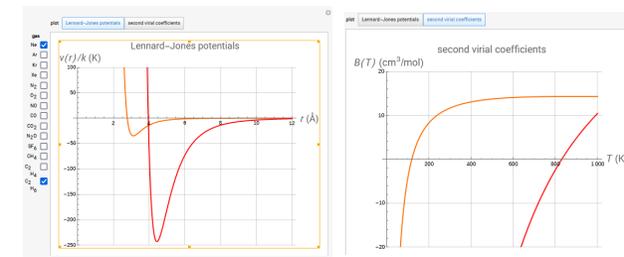
$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 \quad x \equiv K_1 \frac{BN^{\frac{1}{2}}}{l^3}$$

Качество растворителя и длина цепи

$$y \equiv K_2 \frac{C}{l^6}$$

Жесткость цепи, определяет «резкость» перехода

$$\alpha^5 - \alpha = x + y\alpha^{-3}$$



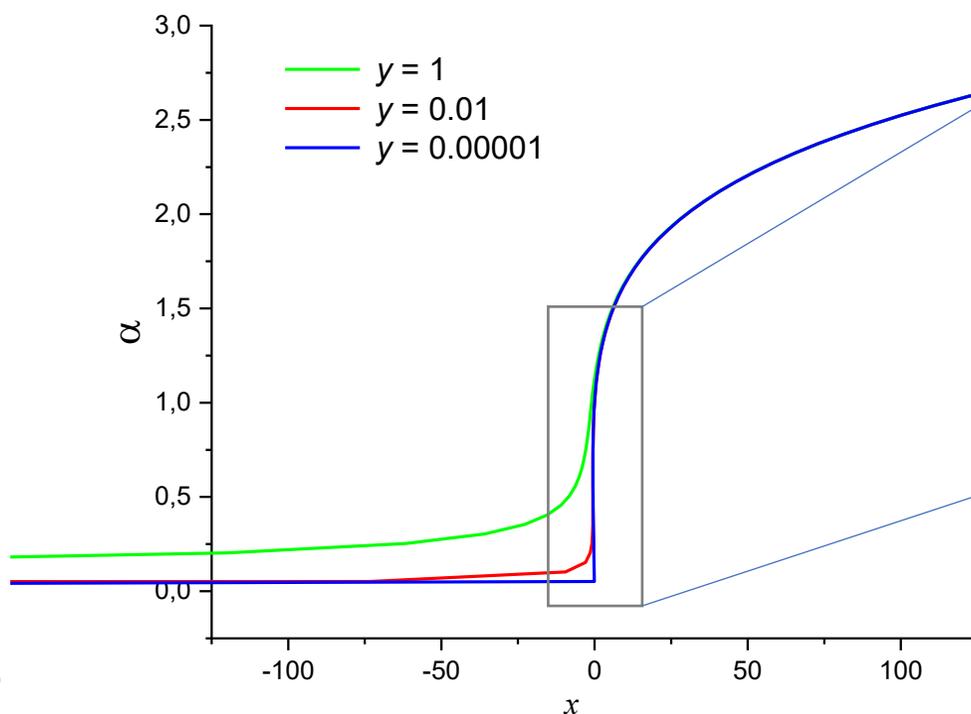
Аналог температуры

Особенности:

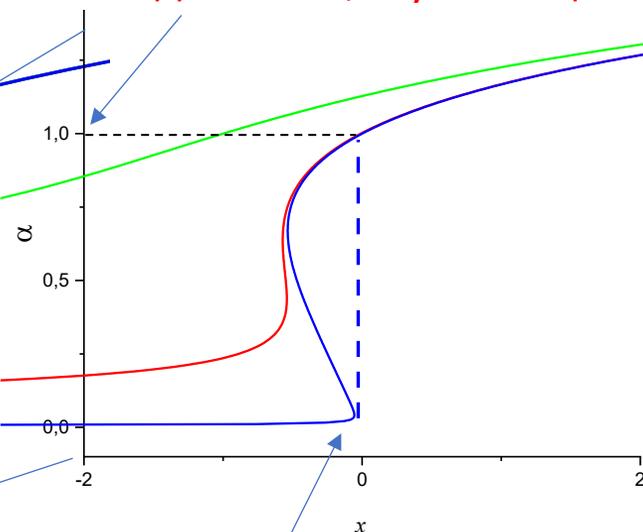
- Область перехода очень узкая
- Предколлапсовое набухание
- Несколько ниже $B=0$
- Для жестких скачком

Неудобные вопросы:

- Фазовый или нефазовый?
- Почему y = жесткость?
- Почему y более жесткой цепи более плотная глобула?



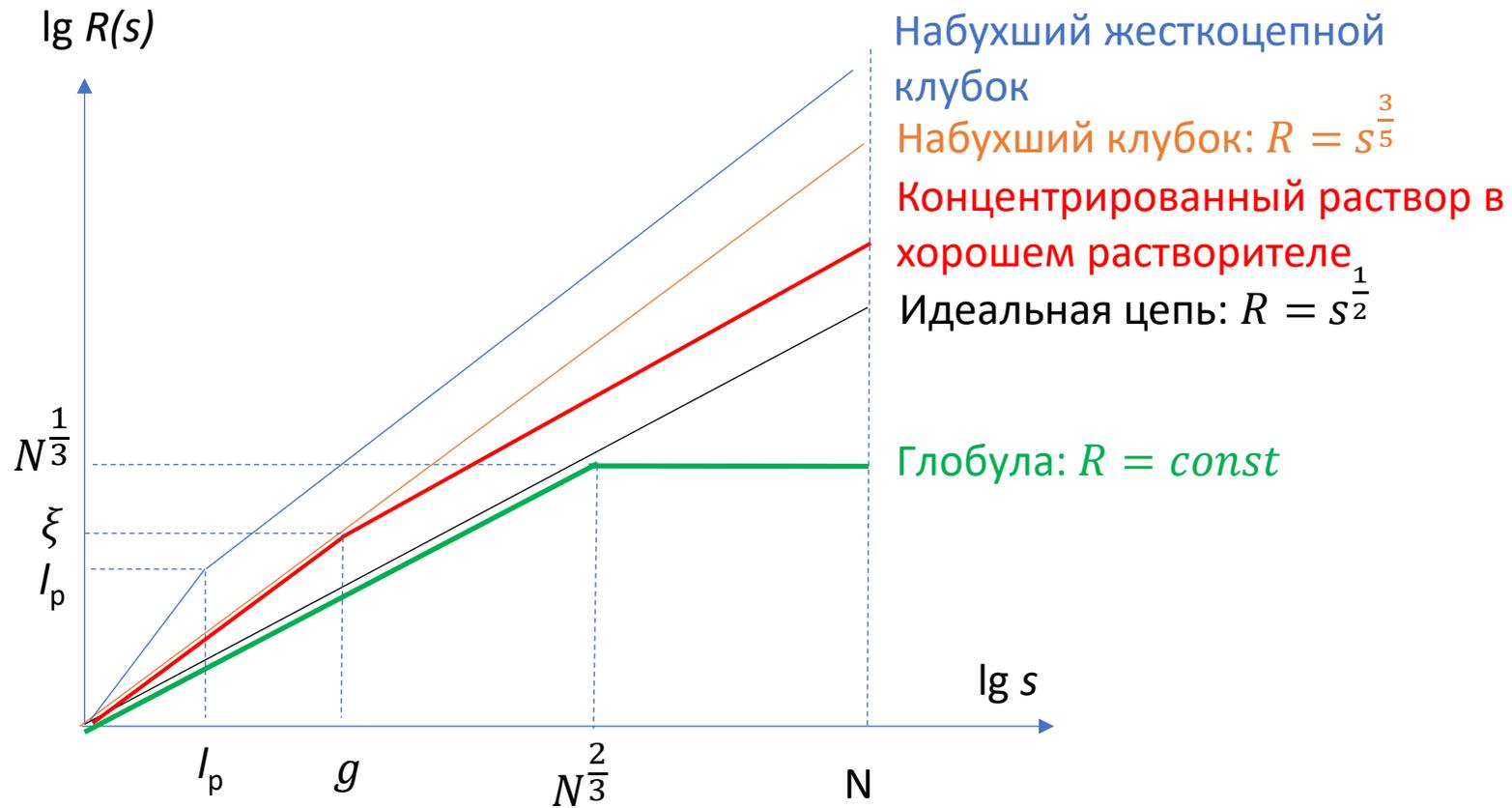
Идеальная, гауссова цепь



θ -точка, температура

NB: изменение длины цепи перемасштабирует ось x , переход в θ -точке только для $y \ll 1$

Все конформации на одном графике:



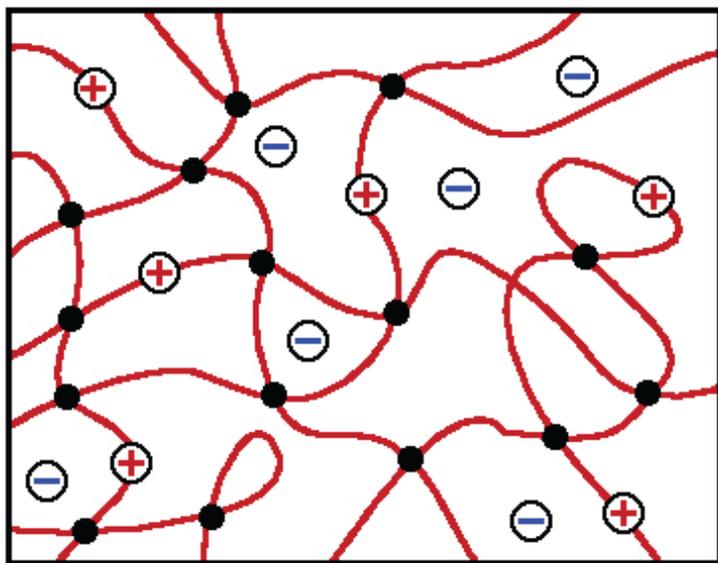
Переход клубок-глобула

Экспериментальное наблюдение, сетки, заряженные сетки и осмотическое набухание

Гель – макрообъект, его легко и удобно наблюдать в экспериментах.

Противоионы не могут покинуть его из-за электронейтральности.

Возникает дополнительное осмотическое давление противоионов.

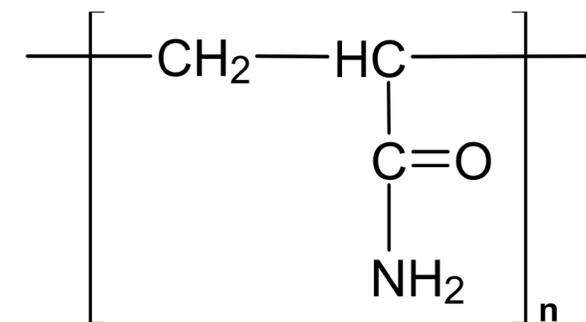


Фактически при диссоциации противоионы превращаются в идеальный газ, раздувающий гель в сотни раз!

Незаряженные гели набухают всего в 5-15 раз.

Как этот эффект зависит от температуры и низкомолекулярной соли?
Почему набухшие гели механически не прочные?

Полиакриламид



Время релаксации макрогеля – от часов до дней и даже месяцев!

Это могут исправить микрогели.

Collapse of Gels and the Critical Endpoint

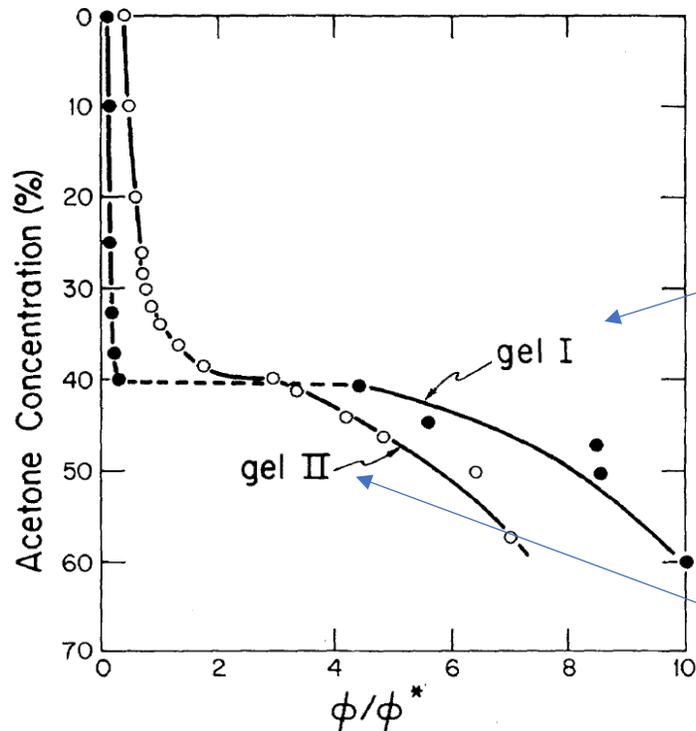
Toyoichi Tanaka

Department of Physics and Center for Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

(Received 19 December 1977)

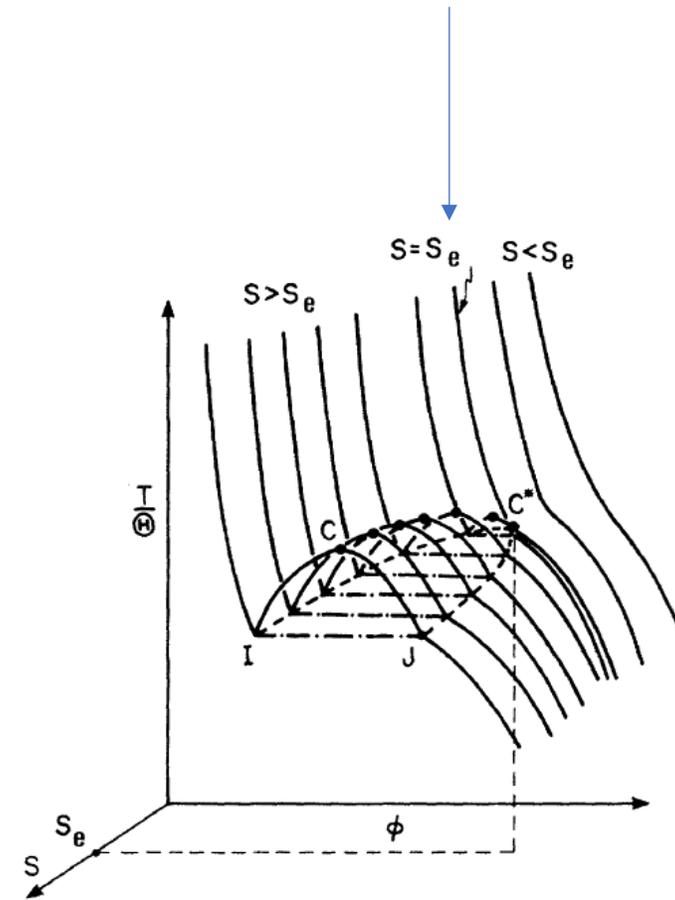
Collapse of polyacrylamide gels is observed upon changing temperature or fluid composition. It is explained in terms of mean-field theory based on the extension of Flory's formula for free energy of gels. Theory predicts, and I have observed, existence of a critical endpoint in the phase equilibria.

Отношение упругости и осмотического давления противоположно

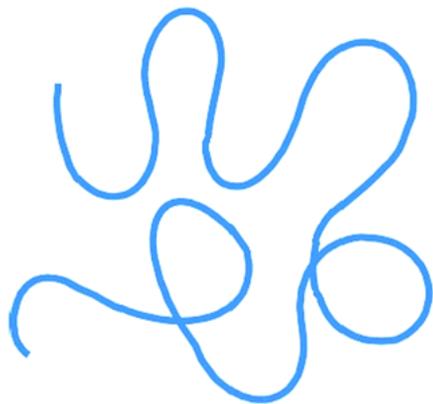


Гель долго сшивался – мало «висящих концов» (dangling ends)

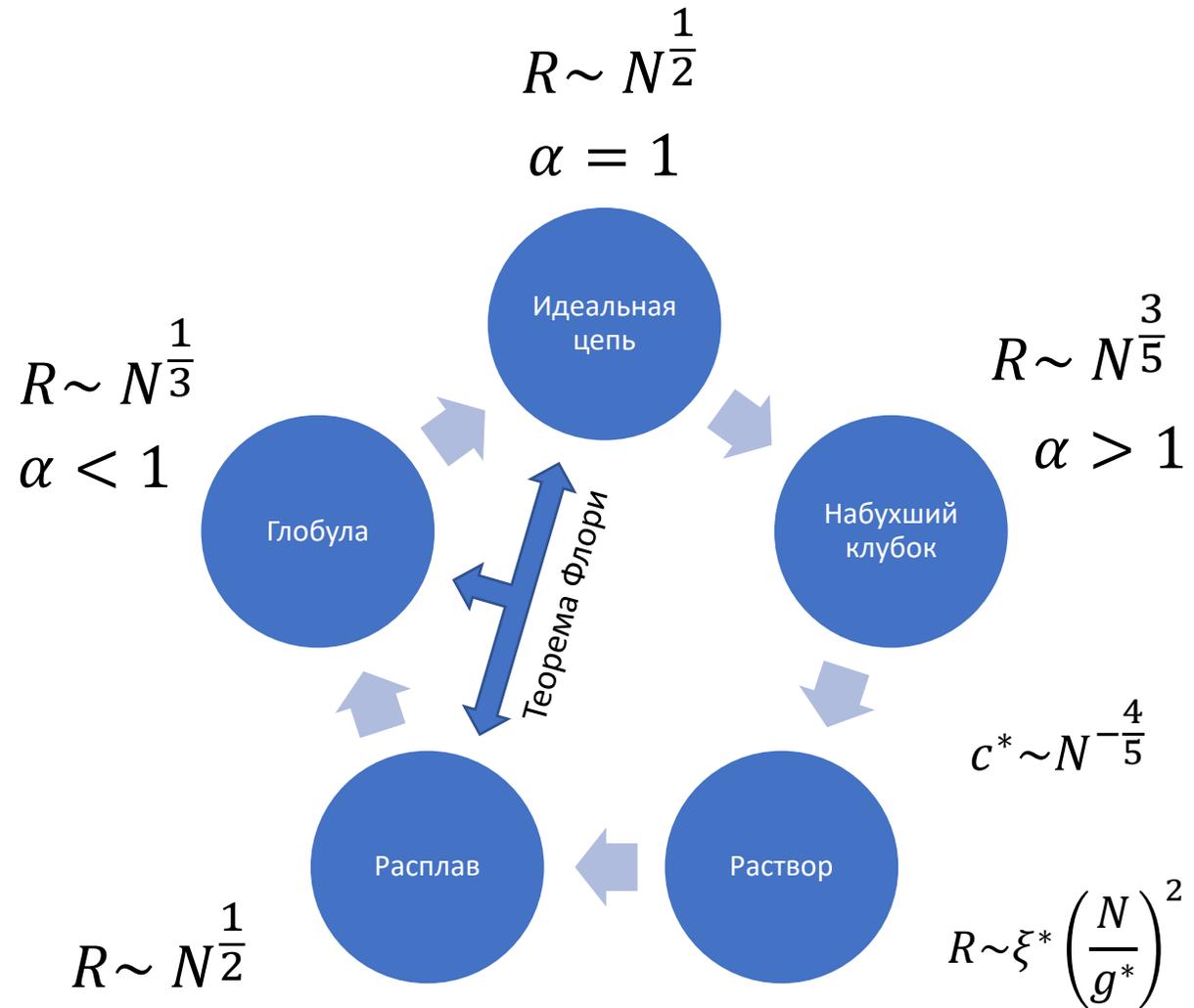
Гель мало сшивался – не все сшивки прореагировали



Повторим все заново.



Повторим все заново.



Контрольные вопросы:

1. Что такое хороший и плохой растворитель?
2. Что такое тета-точка.
3. Что такое термочувствительные полимеры?
4. Что такое эффект сонерастворимости?
5. Из каких слагаемых состоит свободная энергия для перехода клубок-глобула?
6. Чему равен размер глобулы?
7. Какая статистика конформации участков цепи внутри глобулы?
8. Как влияет жесткость полимерной цепи на переход клубок-глобула?
9. Что такое коллапс гелей?

На следующем занятии – контрольная! 30 минут, никакими материалами пользоваться нельзя.

Следующая тема: биомакромолекулы, белки и ДНК.

