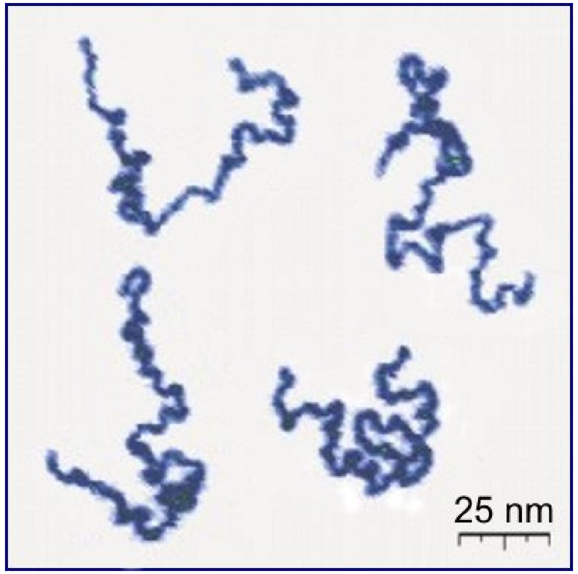
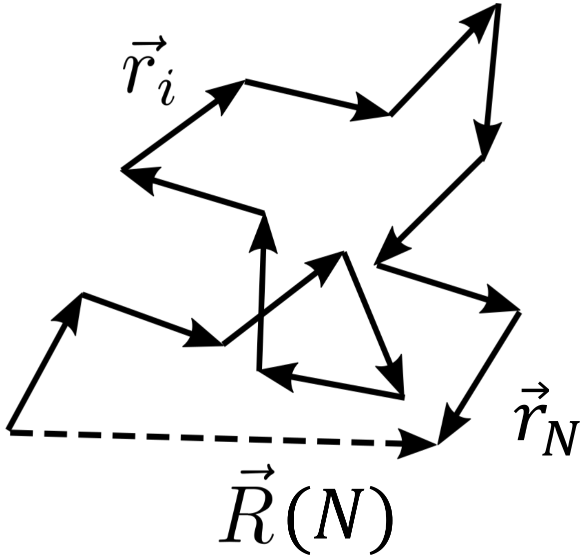
А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.





Модель полимерной цепи

Вспомним материал предыдущих лекции.

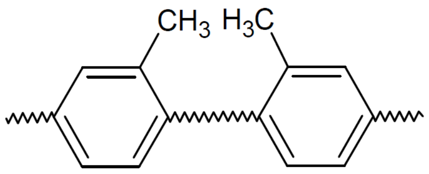
Чем отличается мономер от мономерного звена?
Какого полимера производится больше всего? Для чего?
Каковы типичные размеры полимерных молекул?
Какие агрегатные состояния имеются у полимеров?
Что такое ММР и дисперсность?
Какие типичные значения дисперсности?
Что такое резина и кто ее изобрел?
Кто и в каком году ввел понятие и объяснил строение полимеров?
Кто основоположник физики полимеров в мире? В СССР?

Задача: 2 молекулы длиной 10 + 1 молекула длиной 20, посчитать Mn, Mw, D

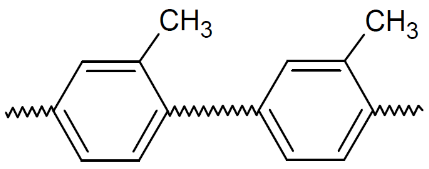
Добавление к предыдущей лекции: изомерия.

Изомерия – изменчивость локального строения полимерной молекулы, на масштабах порядка нескольких мономеров. Обычно не может быть изменена без разрыва ковалентных связей.

1. Изомерия последовательности.
«голова-голова» vs. «голова-хвост».

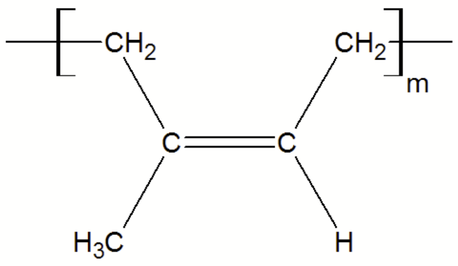


(head-to-head)

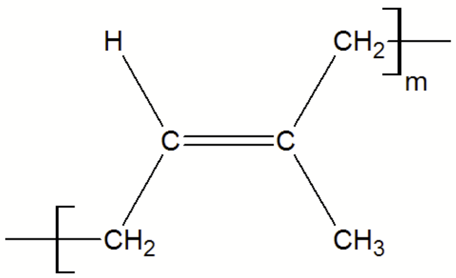


(head-to-tail)

2. Изомерия структуры.
при отсутствии вращения: «цис» vs. «транс».

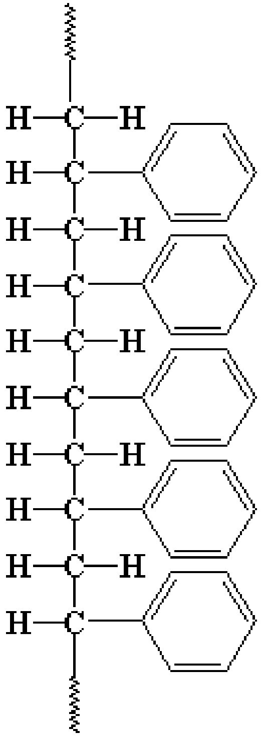


cis-1,4-polyisoprene

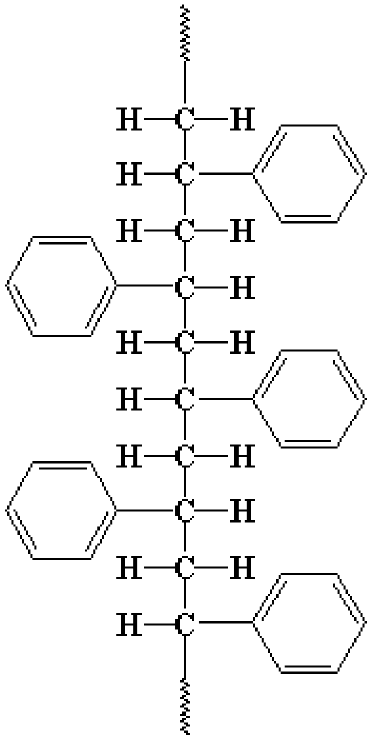


trans-1,4-polyisoprene

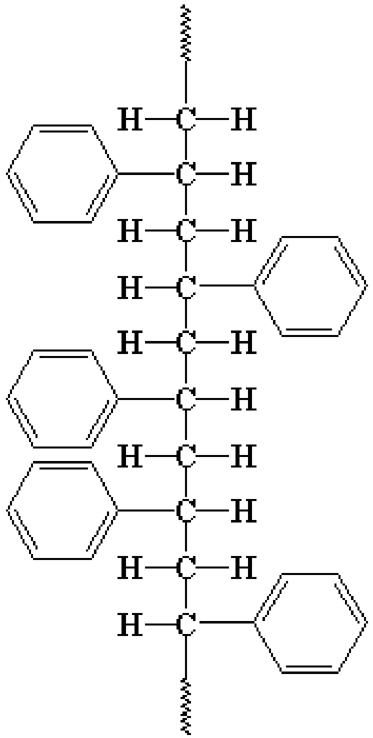
3. Стереоизомерия = тактичность.
tacticity: «изо» vs. «синдио» vs. «атактичный»



Isotactic



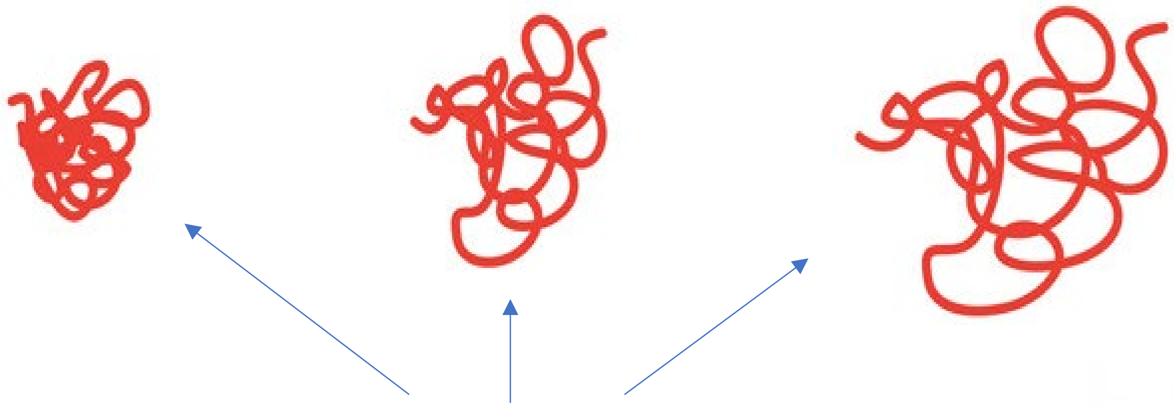
Syndiotactic



Atactic

Добавление к предыдущей лекции: Клубок? Глобула? Конформация?

глобула клубок набухший клубок



конформации

Похоже на глобулу?

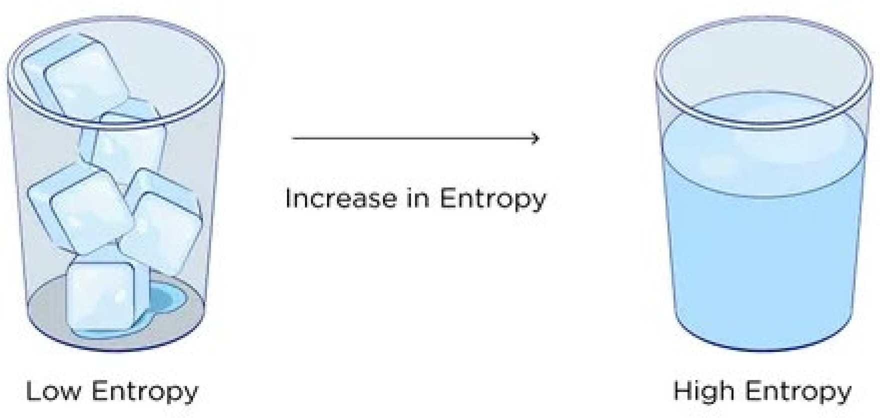
Похоже на клубок?

Что нужно, чтобы построить статистическую физику макромолекул?

Начала термодинамики:

1. Законы сохранения.

2. Энтропия и свободная энергия.



Термодинамическое определение энтропии:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

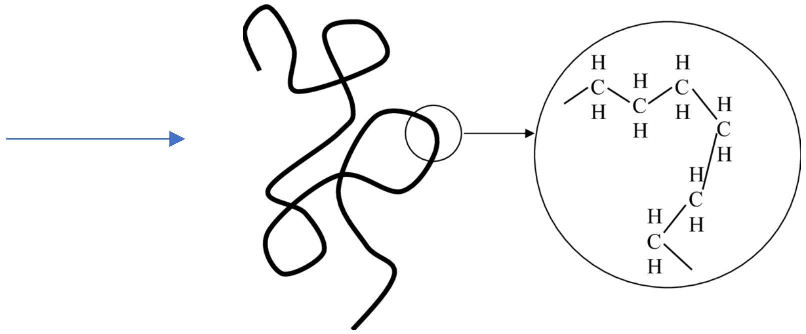
Статистическое определение энтропии:

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega$$

Полимерная специфика:

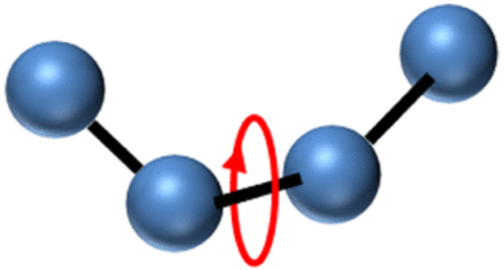
1. Цепочки длинные.

2. Цепочки гибкие.



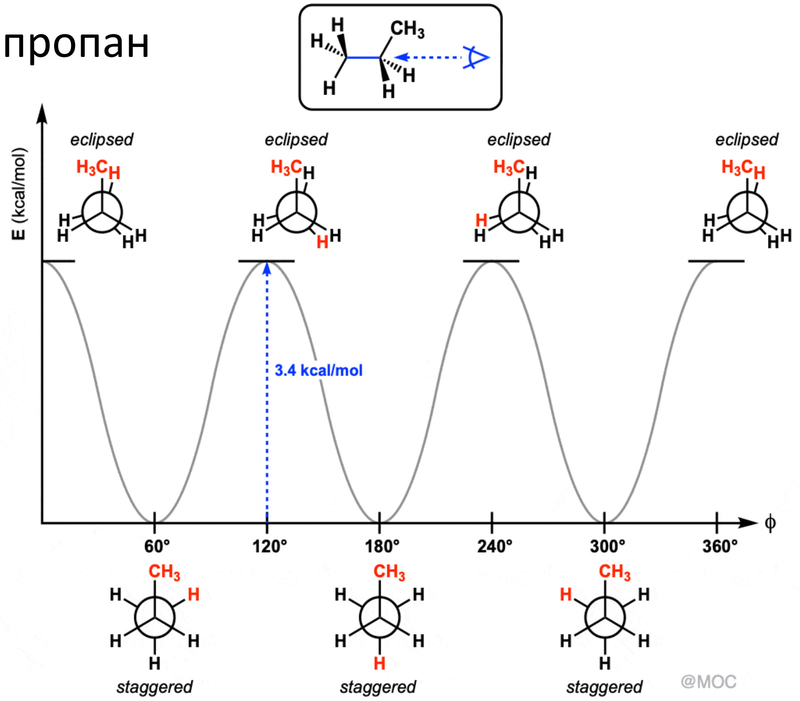
Механизмы гибкости полимерной цепи

1. Поворотно-изомерный

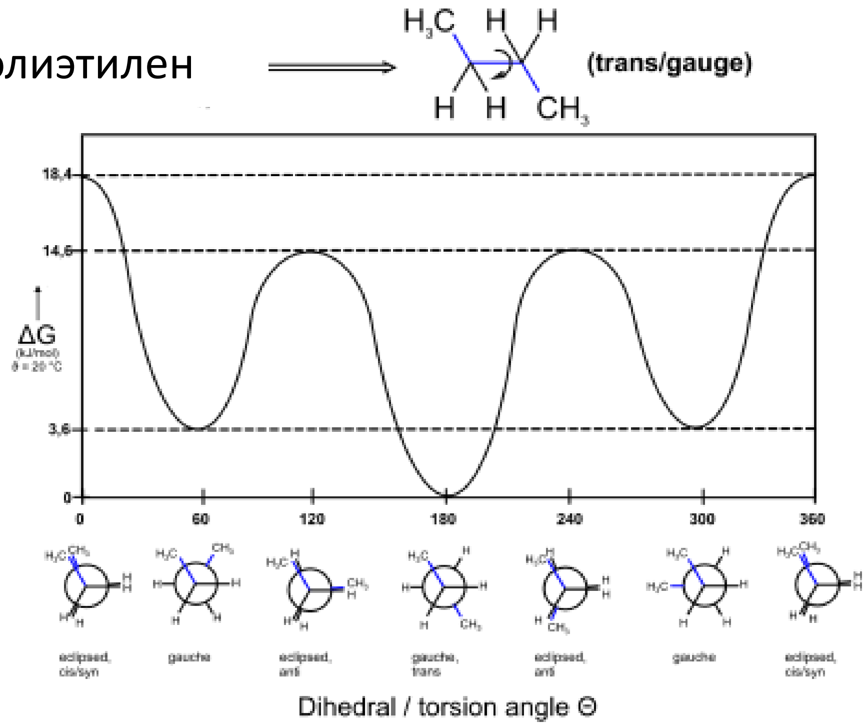


Наиболее реалистичная модель.

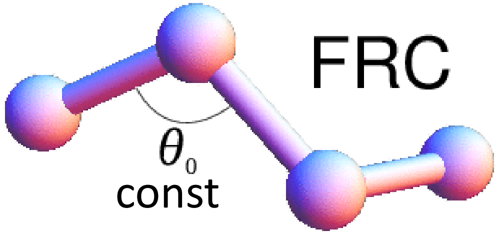
пропан

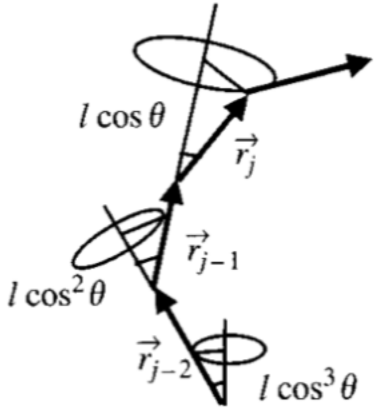


полиэтилен



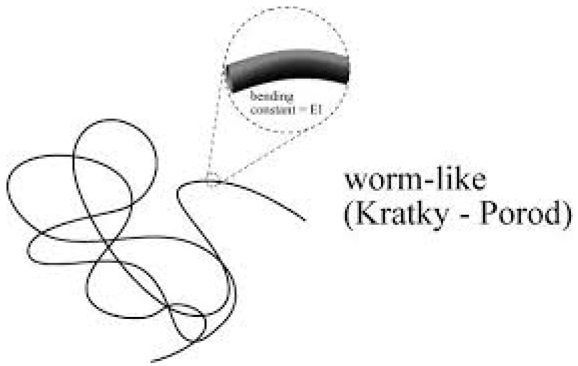
1.1. С фиксированным валентным углом – самая распространенная разновидность (Freely-Rotating Chain)

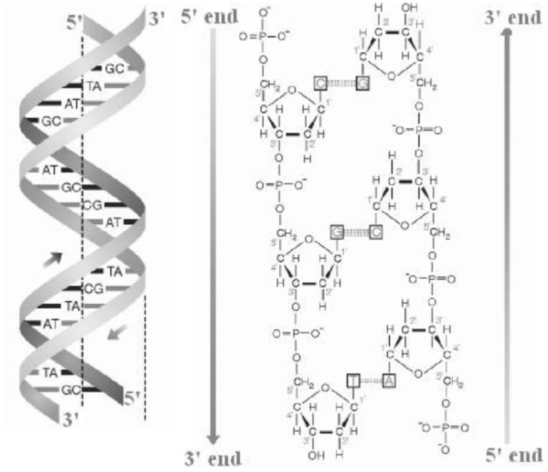




Механизмы гибкости полимерной цепи

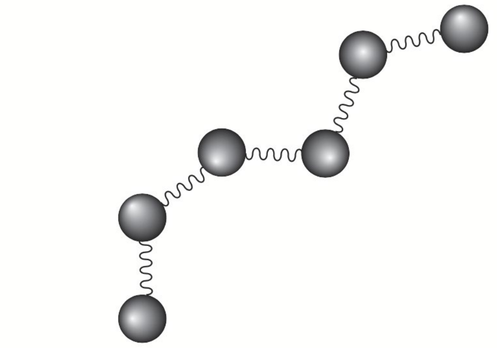
2. Персистентный (Persistent)
= червеобразный

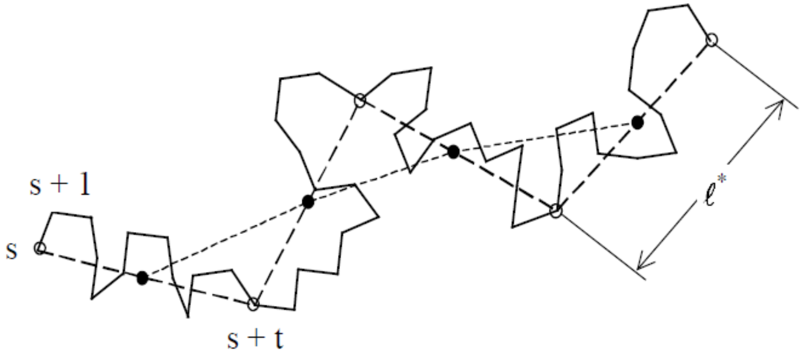




<u>Наиболее универсальный</u>, работает в том числе для двойной спирали ДНК.

3. Свободно-сочлененный (Freely Jointed Chain)
= шарнирный



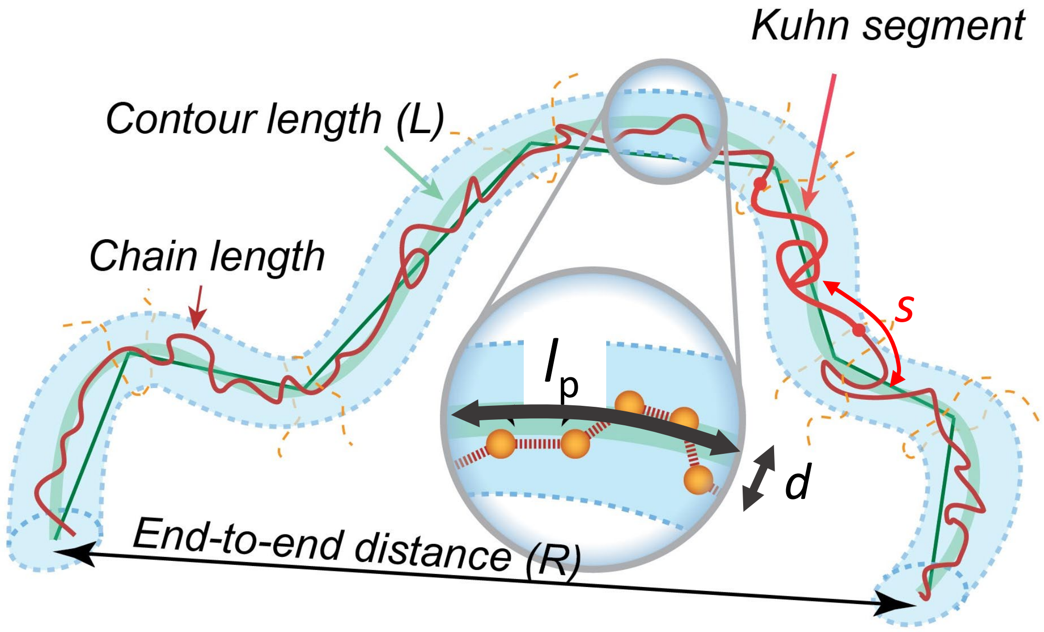


<u>Наиболее простой</u>, хорошо описывается теоретически.

Сегмент Куна и персистентная длина

Персистентная длина l_p – расстояние вдоль по цепи, на котором цепочка «забывает» о первоначальном направлении.

$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{s}{l_p}}$ или: $l_p = a/|\ln \cos\gamma|$



l_p=persistence length

***s* = distance along the chain**

Сегмент Куна l – расстояние вдоль по цепи, на масштабе которого цепочка может считаться свободно-сочлененной.

$$l \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{Na} \qquad \frac{l}{l_p} \approx 2$$

Свойство мультипликативности:

$$\langle \cos\theta_{(s+s')} \rangle = \langle \cos\theta_{(s)} \rangle \langle \cos\theta_{(s')} \rangle$$

Персистентная длина – ясный физический смысл, сегмент Куна – удобное модельная характеристика.

Гибкие и жесткие полимеры

Гибкие полимеры: $l \sim d$

Полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид:

$$l \approx 1 \div 2 \text{ нм}, \qquad \frac{l}{d} \approx 3 \div 5$$

Жесткие полимеры: $l \gg d$

Полиимиды, полисульфоны, ДНК (двойная спираль):

$$l \approx 20 \div 100 \text{ нм}, \qquad \frac{l}{d} \approx 100 \div 500$$

Идеальная полимерная цепь.

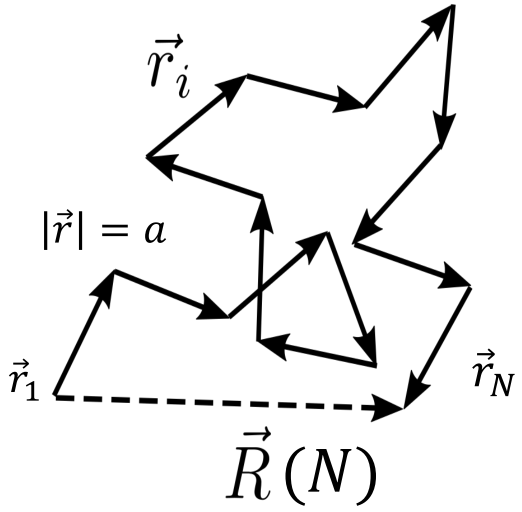
Рассмотрим только сам факт последовательного соединения звеньев друг с другом.

Аналог модели идеального газа: <u>мономерные звенья не взаимодействуют друг с другом</u>, не имеют исключенного объема, «шарнирный» механизм гибкости.

*Каков типичный размер **R** такой модельной цепи?*

Из соображений симметрии $\langle R \rangle = 0$, поэтому будем рассматривать $\langle R^2 \rangle$

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} r_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \bar{r}_i \bar{r}_j \rangle = \sum_{i=1,\, i=j}^{N} \langle \bar{r}_i{}^2 \rangle + 2 \sum_{1 \le i < j \le N} \sum_{i \ne j} \cancelto{0}{\langle \bar{r}_i \bar{r}_j \rangle} = N a^2$$



$$R = a\sqrt{N}$$

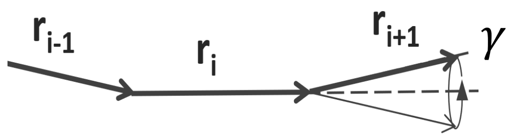
Характерный размер цепи гораздо меньше ее контурной длины!

Альтернативные способы расчета размера клубка без взаимодействий.

1. Для модели с фиксированными валентными углами.

$$\langle R^2\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\langle \bar r_i \bar r_j\rangle = \sum_{i=1,\, i=j}^{N}\langle \bar r_i{}^2\rangle + 2\sum_{i\neq j}\langle \bar r_i \bar r_j\rangle$$

Na^2 $\qquad$ $\neq 0$

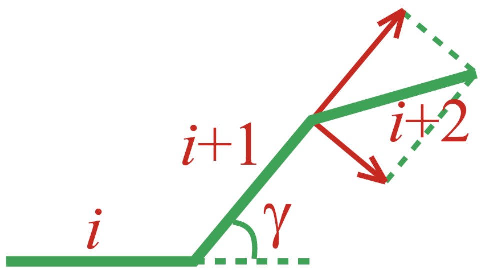


Вследствие мультипликативности:

$$\langle \cos\theta_{i,i+k}\rangle = \cos^k \gamma$$

$$\sum_{i\neq j}^{N}\langle \bar r_i \bar r_j\rangle = a^2\sum_{i\neq j}^{N}\langle \cos\theta_{ij}\rangle = a^2\sum_{k=1}^{N}\cos^k\gamma \approx a^2\left[\frac{\cos\gamma}{1-\cos\gamma}\right], \text{при } N\to\infty$$

Угол между *i* и *j* звеньями



$$\langle R^2\rangle = Na^2 + 2a^2\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\langle \cos\theta_{i,i+k}\rangle = Na^2\,\frac{1+\cos\gamma}{1-\cos\gamma}$$

$$\langle \cos\theta_{i,i+1}\rangle = \cos\gamma$$

$$\langle \cos\theta_{i,i+2}\rangle = \cos^2\gamma$$

....

$$\langle \cos\theta_{i,i+k}\rangle = \cos^k\gamma$$

$$R \sim a\sqrt{N}$$

Альтернативные способы расчета размера клубка без взаимодействий.

2. Рекуррентный.

$$R_N = \sum_{i=1}^{N} r_i$$

$$R_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} r_i$$

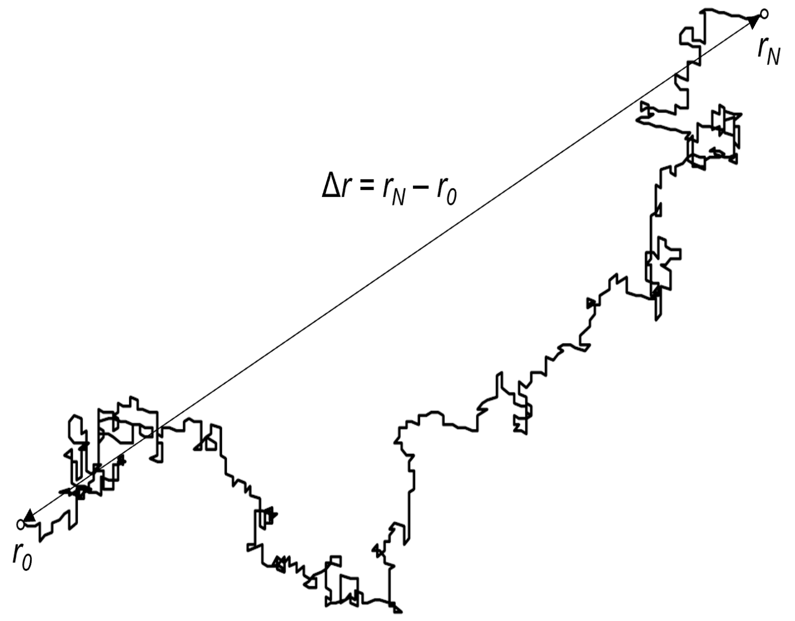
$$R_N = R_{N-1} + r_N$$

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2R_{N-1}r_N + r_N^2 = R_{N-1}^2 + 2|R_{N-1}|\, a \cos\gamma_N + a^2$$

$$\langle \cos\gamma_N \rangle = 0$$

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + a^2$$

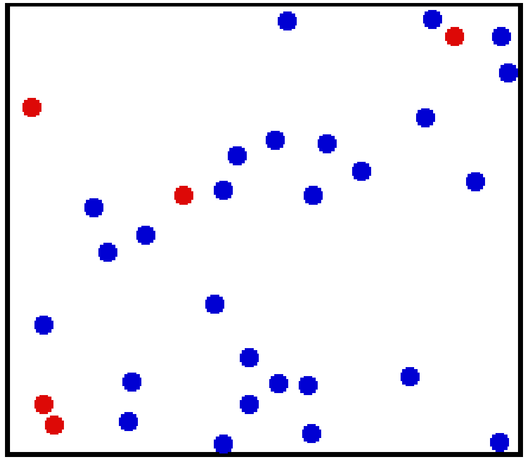
$$\langle R_N^2 \rangle = Na^2$$



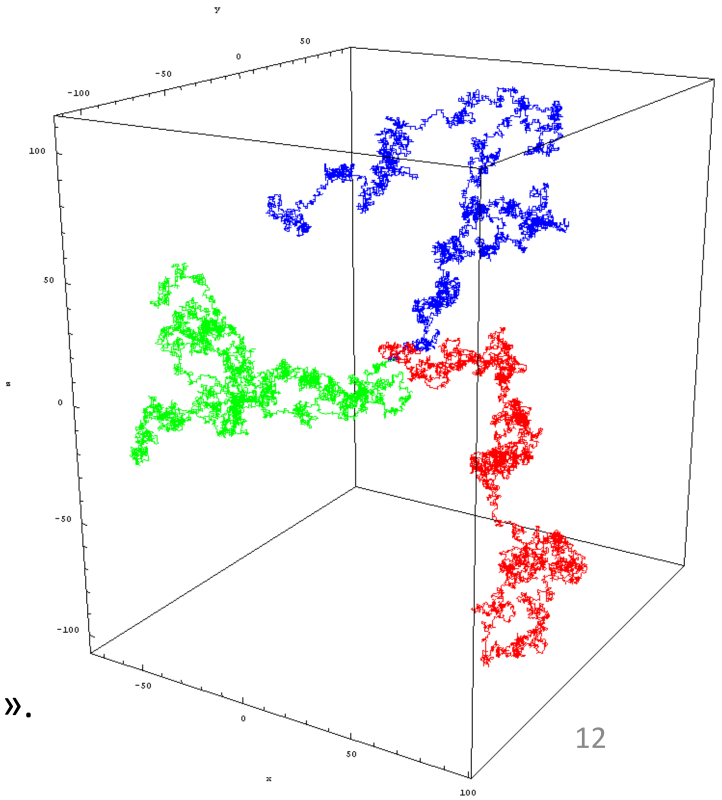
Важная аналогия с броуновским движением.

Случайные блуждания – стохастический процесс, описывающий траекторию из случайных шагов одинаковой длины на каком-либо пространстве.

Пример случайного блуждания – движение броуновских частиц.



Random walk – случайное блуждание



Центральная предельная теорема:

сумма независимых одинаково распределённых случайных величин имеет распределение, близкое к нормальному = распределение Гаусса.

μ – математическое ожидание

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

σ – среднеквадратичное отклонение

σ^2 - дисперсия

траектория случайного блуждания = конформация идеальной цепи

Поэтому конформации в модели идеальной полимерной цепи часто называют «гауссовыми».

Свойства гауссовых конформаций

траектория случайного блуждания = конформация идеальной цепи

Может ли цепочка «вытянуться в струнку»?
Да, но вероятность очень мала.

Все конформации имеют одинаковую энергию и равновероятны.

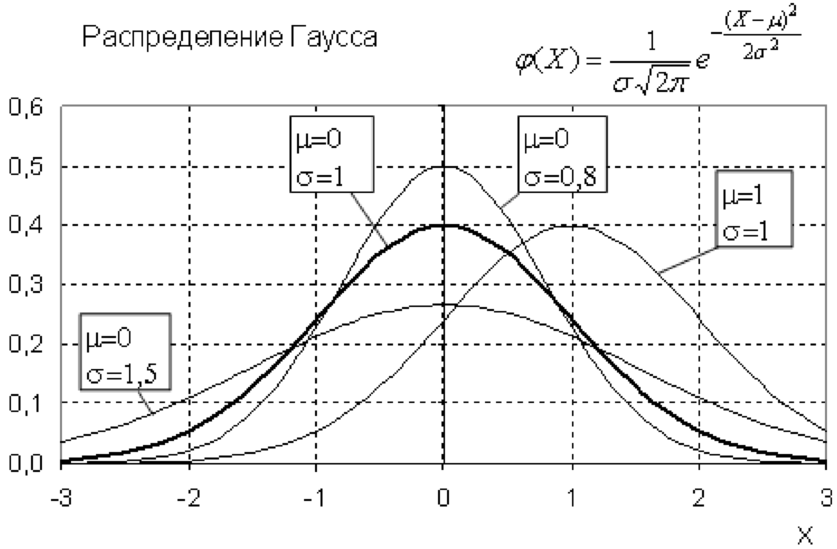
Вероятность цепочки длиной *N* иметь расстояние между концами *R*:

$$P_N(R) = \left(\frac{2\pi \overbrace{Na^2}^{\sigma^2}}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\underbrace{Na^2}_{\sigma^2}}\right)$$

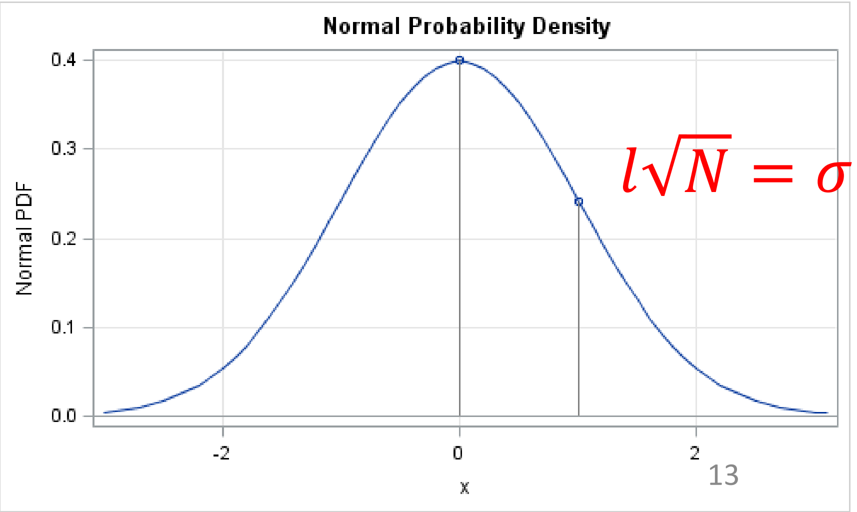
3D

В модель-независимом виде:

$$P_N(R) = \left(\frac{2\pi\langle R^2\rangle}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2\rangle}\right)$$



Единичный эксперимент – распределение Бернулли.
n экспериментов - Биноминальное распределение.
$n \to \infty$ — Нормальное (Гауссово) распределение

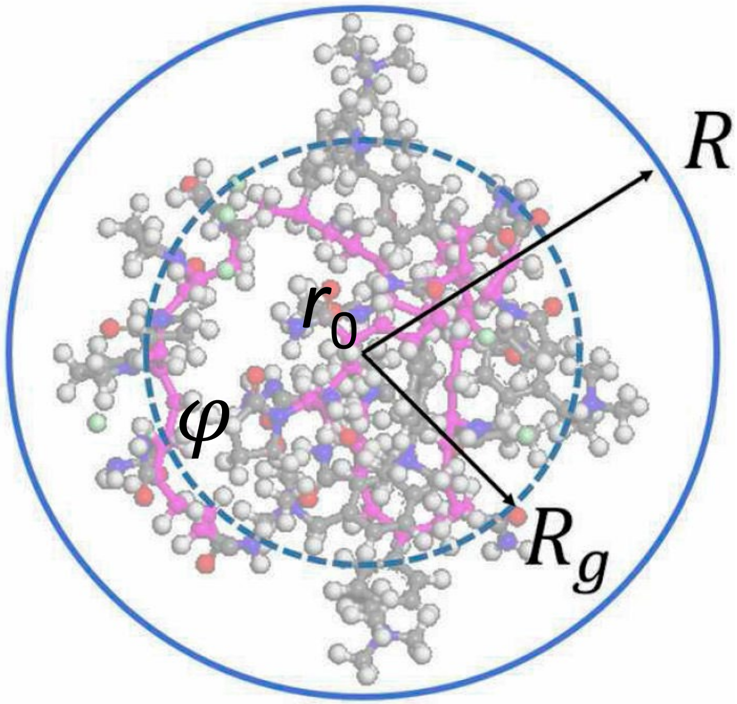


$$l\sqrt{N} = \sigma$$

Радиус инерции, объемная плотность идеального клубка

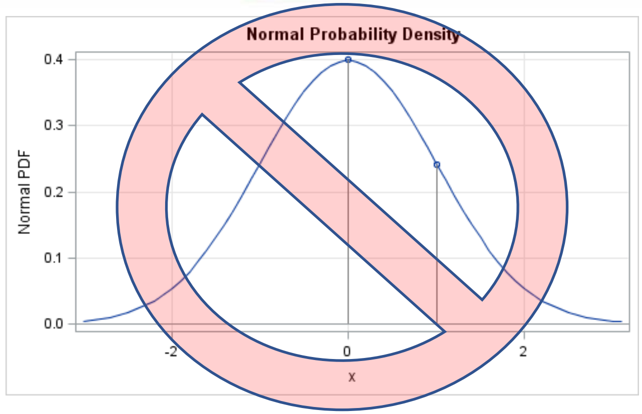
$$\bar{r}_0 = \frac{1}{N}\sum_i^N \bar{r}_i \qquad R_g^2 = \frac{1}{N}\sum_i^N (\bar{r}_i - \bar{r}_0)^2 \qquad \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6}\langle R^2 \rangle = \frac{Na^2}{6}$$

Радиус инерции (Gyration radius),
измеряется в экспериментах по рассеянию



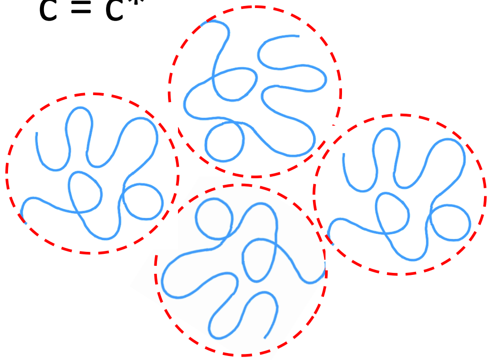
Объемная доля, определяет интенсивность рассеяния/поглощения

$$\rho = \varphi = \frac{N}{V} = \frac{N}{{}^4/_3\,\pi R^3} \sim \frac{N}{\sqrt{N}^3} = N^{-\frac{1}{2}} \ll 1$$



Концентрация перекрывания = объемной доли внутри клубка

c = c*



$$c^* = \frac{N}{V} \sim N^{-\frac{1}{2}} \ll 1$$

Для идеальной цепи: $c^* \sim \dfrac{1}{\sqrt{N}}$

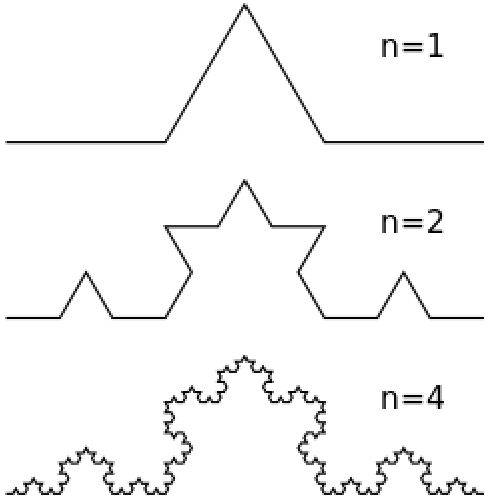
Внутри клубка нет сгустка в центре!

Скейлинг, самоподобие и фрактальная размерность

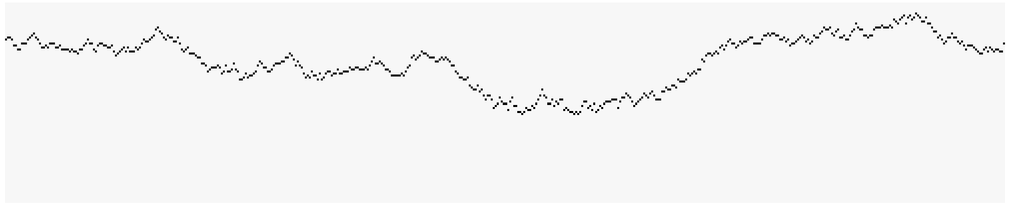
Фрактал – объект, множество, обладающее свойством самоподобия.
Фрактальная размерность d_f – мера «изрезанности» объекта, насколько он неплотно заполнен: $N(R) \sim R^{d_f}$

Идеальная цепь: $R \sim N^{\frac{1}{2}}$

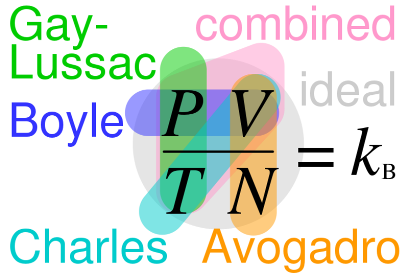
$$N \sim R^2, d_f = 2$$



Скейлинг в физике – масштабная инвариантность, свойство уравнений сохранять свой вид при изменении расстояний и промежутков времени в одинаковое число раз.



Энтропия, свободная энергия, энтропийная упругость



Принцип Больцмана: $S = k_B \ln W$

энтропия — число микросостояний

При равновесии система всегда максимизирует количество микросостояний.

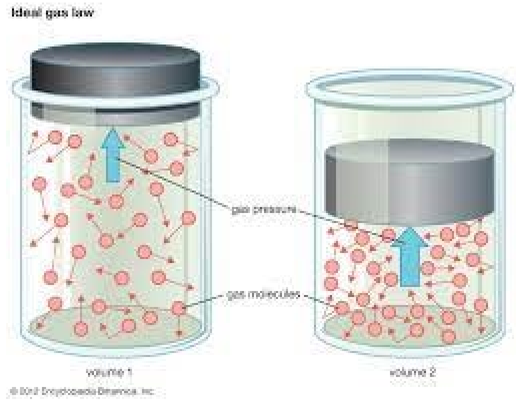
Свободная энергия: $F = U - TS$

изохорно-изотермический потенциал
энергия Гельмгольца

энергия взаимодействий = 0 для идеальной цепи

При термодинамическом равновесии свободная энергия минимальна.

Идеальный газ – аналог идеальной цепи в мире низкомолекулярных веществ



Для идеального газа: $PV = Nk_BT$,

энтропийная упругость газа под поршнем: $f = \dfrac{P\Delta V}{\Delta x} = \dfrac{k_BT\Delta \ln V^N}{\Delta x}$

Энтропийная упругость растет с ростом температуры.

Упругость одиночной полимерной цепи

$$P_N(R) \sim \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right)$$

Число микросостояний идеального полимерного клубка определяется распределением Гаусса: $W \sim P_N(R)$, поэтому:

$$S_N(R) = S = k_B \ln W = -k_B \frac{3R^2}{2Na^2} + const$$

Свободная энергия идеальной цепи: $F = k_B T \frac{3R^2}{2Na^2}$

Быстро растет по мере роста R

Падает по мере увеличения N

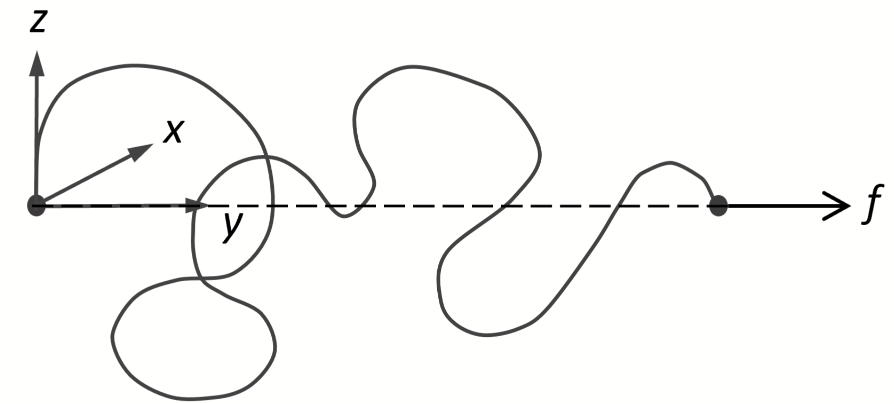
$\ll 1$ при $N \gg 1$

$\sim T$

$$f = -T\frac{\partial S}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$$

Коэффициент упругости

Полимерный аналог закона Гука $f = E\Delta x$



Полимерные клубки очень чувствительны к внешним воздействиям.

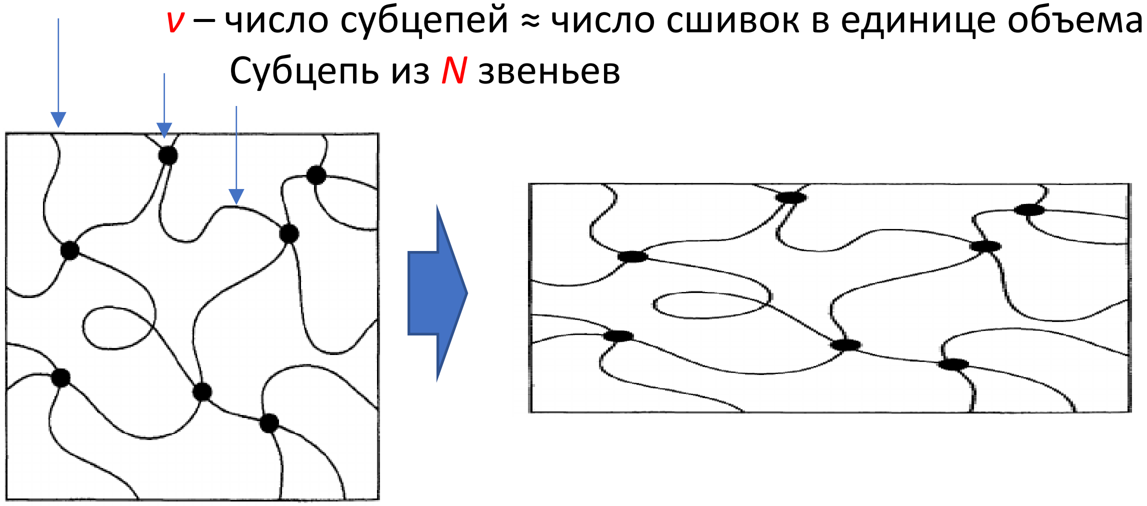
Упругость полимерной сетки = резины

Можно ли считать субцепи идеальными? Да!
Об этом говорит Теорема Флори.

V – общий объем образца

ν – число субцепей ≈ число сшивок в единице объема

Субцепь из N звеньев



+ предположение афинности: все субцепи деформируются пропорционально всему образцу.

Изменение энтропии:

$$\Delta S = -k_B \frac{3}{2Na^2}\left[(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2)\right]$$

$$= -k_B \frac{3}{2Na^2}\left[(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2\right]$$

Образец деформировали вдоль осей x, y, z в $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ раз

Усреднили по всем субцепям и умножили на νV:

$$= -\frac{3k_B\nu V}{2Na^2}\left[(\lambda_x^2 - 1)\langle R_{0x}^2\rangle + (\lambda_y^2 - 1)\langle R_{0y}^2\rangle + (\lambda_z^2 - 1)\langle R_{0z}^2\rangle\right]$$

$$= \frac{Na^2}{3}$$

$$\Delta S = -\frac{k_B}{2}\nu V\left(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3\right)$$

Одноосная деформация

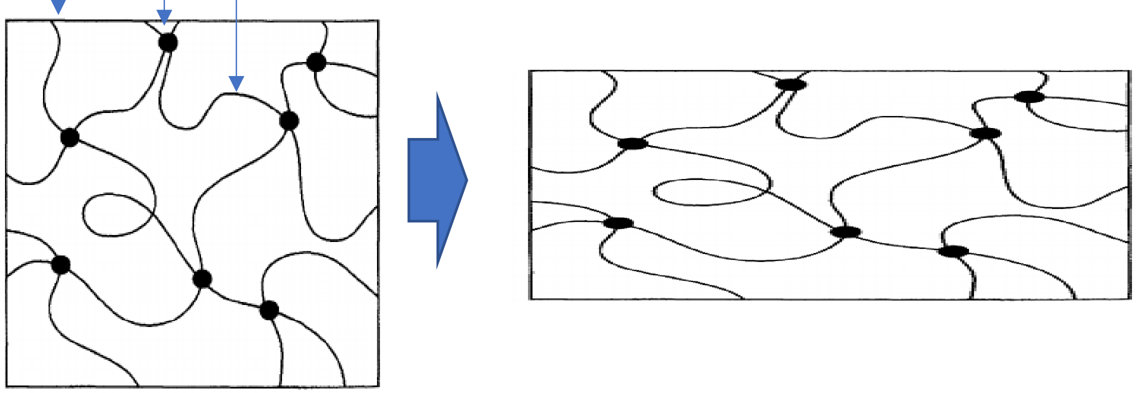
+ сохранение объема (коэф. Пуассона $\varepsilon = 1.0$)

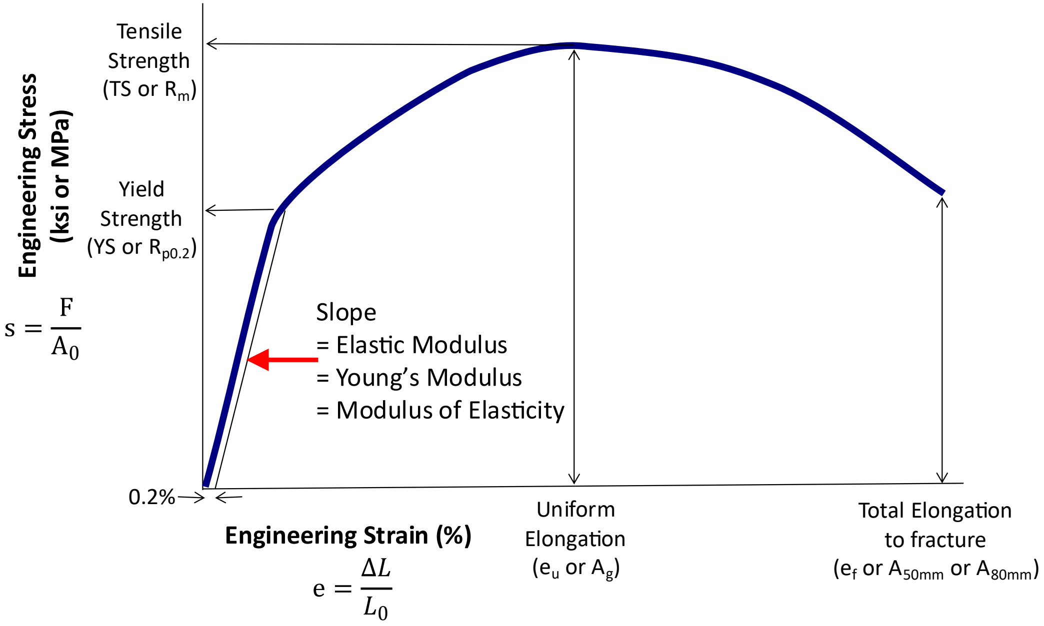
$$\lambda_x = \lambda,\ \lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$$

V – общий объем образца

ν – число субцепей ≈ число сшивок в единице объема

Субцепь из *N* звеньев

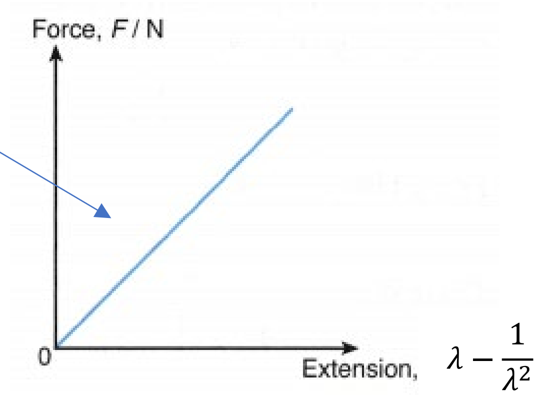




$$\Delta S = -\frac{k_B}{2}\nu V\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)$$

$$\sigma = -\frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial \lambda} = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

Аналог давления идеального газа и закона Гука, но с перенормировкой $\lambda - \dfrac{1}{\lambda^2}$



Нелинейная упругость, зависит только от количества сшивок в сетке.
В отличии от классических твердых тел, упругость растет от температуры.

Высокоэластичность – самое «нетрадиционное» свойство полимерных материалов.

Примеры опытов с упругостью резин

Колесо с резиновыми спицами

https://www.youtube.com/watch?v=wjAWt0yUCyU

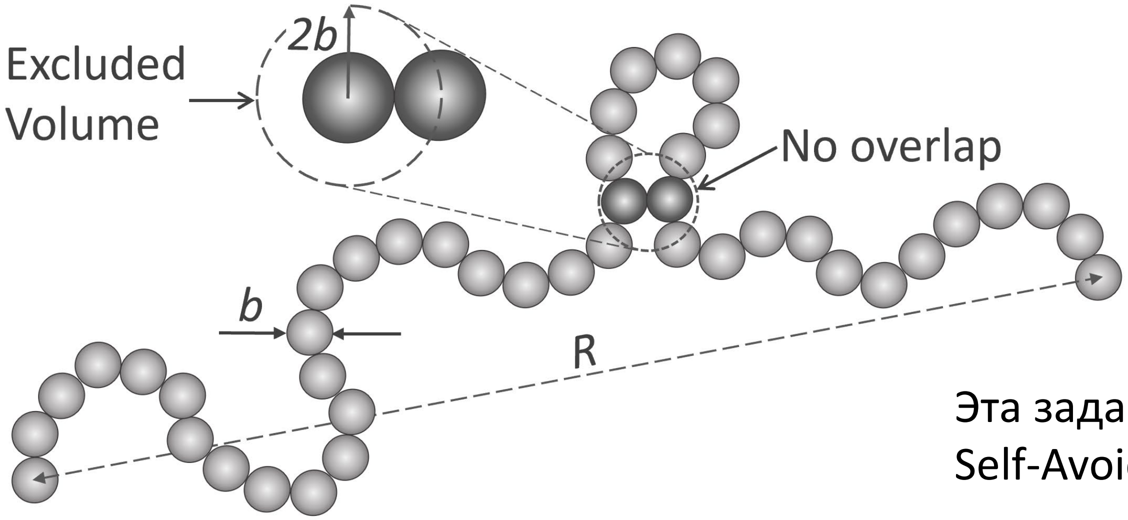
При нагревании стальной трос удлиняется, а резиновый – укорачивается.

Контрольные вопросы по лекции:

1. Какие бывают механизмы гибкости полимеров?
2. Что такое идеальная полимерная цепь? Каков ее размер?
3. Что такое сегмент Куна? Персистентная длина? Как они соотносятся?
4. Какая вероятность цепочки длиной N иметь расстояние между концами R?
5. Чему равна объемная доля полимера внутри идеального клубка?
6. Что такое свободная энергия? Чему она равна для идеального клубка?
7. Чему равна упругость полимерной сетки при одноосном растяжении?

На следующей лекции: что будет, если учесть взаимодействия звеньев?

Самое простое взаимодействие – наличие у мономерных звеньев исключенного объема.



Несмотря на низкую плотность в клубке, вероятность встретиться двум звеньям ненулевая:

$$p = \sqrt{N}$$

Эта задача эквивалентна «блужданию без самопересечений» Self-Avoiding Walk (SAW) и приводит к «набуханию».

А если мономерные звенья притягиваются? Происходит «коллапс».