

Введение в науку о полимерах.

лит. - на сайте каар <http://poly.phys.msu.ru>

А. Д. Хомов, С.И. Хуранов "Лекции по физике полимеров"

П. М. Гершен "Идеи скелетона в науке о полимерах."

А. Ю. Grossberg А. Р. Хомов "Giant molecules"

А. Ю. Трапезер, А. Д. Хомов "Физика в мире полимеров"

А. А. Плалер "Введение в физику полимеров"

Семинков Н. В. "Введение в физику полимеров"

Полимер - длинная молекула

Д. Штауффер 1920-1930 привел термин по принципу.

полимер - цепочка \Rightarrow полимер - длинная молекула.

"Длинные" $N \gg 1$ N - полимерная единица

элемент группы, присоед. при росте цепи

$N \sim 20-30$ - олигомер

для синтет. макромоли $N \sim 10^2 - 10^4$

Биологич. макромоли (ДНК) $N \sim 10^9 - 10^{10}$ (пальма длина порядка см)

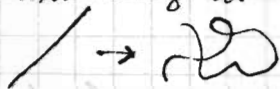
Полимер цепочка дискретно гибкая.

Рез. свойства полимера от свойств зв. в. в. в.

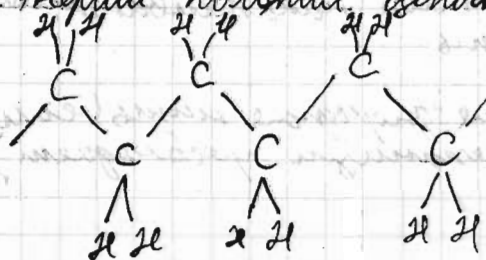
1) $N \gg 1$ - большой параметр

2) Мономер. единицы связаны в цепь (нет граничных степеней своб.), поэтому, связанная с границей двойн. отсутствует. Полимер имеет более предраб. и саморегуляцию. Факт. небольшой термин для упорядоч. полимеров.

3) Полимер цепи гибкие.



Мин. термин полимерной цепочки -



цепочка плоская

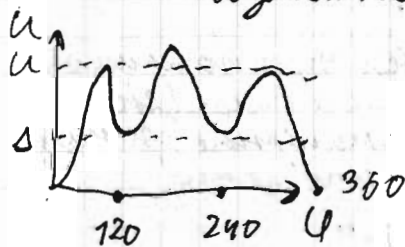
$$p(u) \sim e^{-u/kT}$$

u - энергия, соотв. отклон.
от предельной
конформации

Плоскотно-измеренная мех. гибкость

$$\frac{\delta}{c} \sim \frac{c}{c}$$

$\gamma \sim 50^\circ - 80^\circ$ - валенный угол
 γ - фиксировано, однако значение
возможно



$$\Delta \sim 0,8 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta \sim kT$$

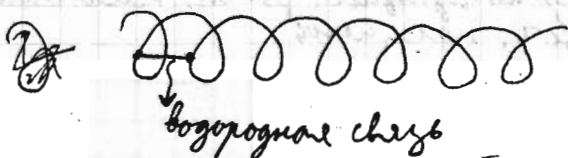
$$u \sim 3 \text{ ккал/моль}$$

Центр наклона в среднем
в трех мн

0° - транс-изомер $120^\circ, 240^\circ$ - цис-изомеры
прав и лев соот имеют примерно одинак. энергию

Плоской мех. реалит. где всех цепей с чисто
углеродными связями.

Периодичность механизмов мбк.



Возможны малые колеб. около полож. равн. (тепл.)
на больш. краях отклон. накапливаются,
обуславливая гибкость.

Полная цепь - упругая (упругость мнм) (если
периодичность механизмов преобладает)

Свободно-солементной цепочкой.

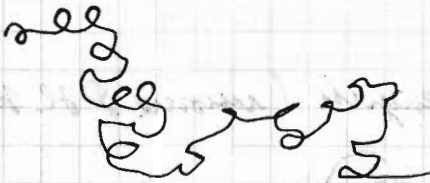


стертым маршрутно среденно
этот мех. мех. в теор. работах,
в жип. такого нет.

мех. потыома на больших масштабах.

Отдельные макромолекулы - полимерный клубок.

С помощью своб. соч. мех. полимеризации.



это - разрешенная
система.

Получено макромолекулы
набл. в полим. растворе

- 1) в клубке очень много дырок
- 2) траект полим. цепи анал. траект. броунов. част.
- 3) фрактальность: малый участок (увеличенный) имеет ту же структуру, что и вся цепь.

Классификация полим. пол.

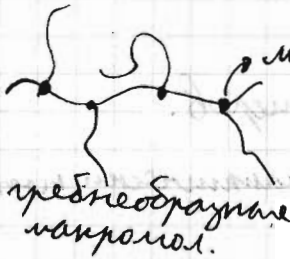
1) гомополимеры - гетерополимеры (сополимеры)

↓
все моно и звенья
одинаковы

↓
разноценные моно и
звенья вкл. в моно и
цепь (двои. макромолекулы)

Сетки состоит из 20 типов моно и звеньев,
в ДДК 4 типа разнотипных звеньев.

2)



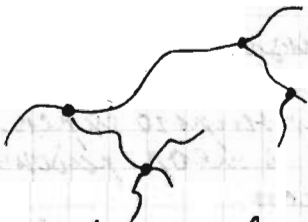
гребнеобразные
макромолекулы.

мультифункциональная группа,
образует разветвленность

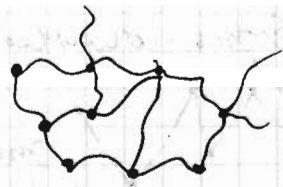


звездобразный

3



случайно разветвленный

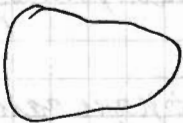


полимерная сетка (резинка)



дendrimer

3) Кольцевые макромолекулы (много ДНК)



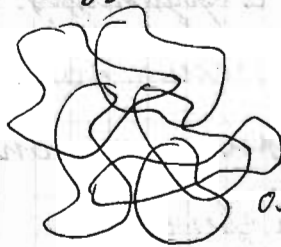
неузловые конформации



узловые (простейшая)

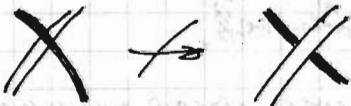


узловая конформация



олигомерный клуб

Топологическое ограничение



Физические состояния полимеров.

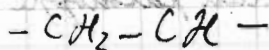
Газов нет, кристаллов тоже практически нет. Кристаллы полимеров не идут.

М.о. все полим. - аморфны.

- 1) пласт. кристаллическое (кристаллит перелест)
- 2) вязкоупругое (при тем. T) (перелест, ^{аморфн. прим.} шлово зазем.)
- 3) аморфноламинарное
- 4) стенообразное (некристаллиз. полимеры при низких T)

- 2) - полимерный расплав
- 3) - смешанный полим. расплав.

- 1) пример - полистирол (при T < 100°C)
- 2) полимеры в этом соет. текут, вязкость очень велика
пластичность проявл. при медл. деф. деформ. упругость - при быстром деформ.
- 3) смешанные долом цепи релаксируются
способны предприн. большие обратимые деформации при умеренных нагрузках.
- 4) возникает, напр, в сополимерах (они не могут кристалл. попарно прозрачность (нет границ раздела)



полистирол

в аморфном соет.
(бензольное кольцо H
раств. хаотически (бразн.
торжн.) крист. невозм.

1954 Уилер, Жанга обнаружили
крит. катализатор, с помощью которого
можно получать изотактический
(все бенз. кольца в одну стор.) и синдиотакт.
(бенз. кольца чередуются по напр) - такне
в-ва могут кристалл.

Эти высокомолекулярные полим. элементы. Одно из
них - полим. раствор - полим. расплав. в растворе
образуют концентрир. резини.

При больш. конц. расп. полим. клубки распорядились -
разбавленные полим. растворы.

При деф. конц. полим. сферы, они вкрупн. клубки
начинают перекр. Эта конц.: C* - пороговая
обл. между разбав. расп. и синдиотакт. поведением
перекр. - это полуразбавленные растворы. (5)

В том случае конц. полимеров еще мала.

Затем клубки переруи, конц. полим $\ll 1$
 когда большие доли равными (с 20%) - концентр.
 раствор
 когда большие доли = 1 - это отполир. полим. в-во

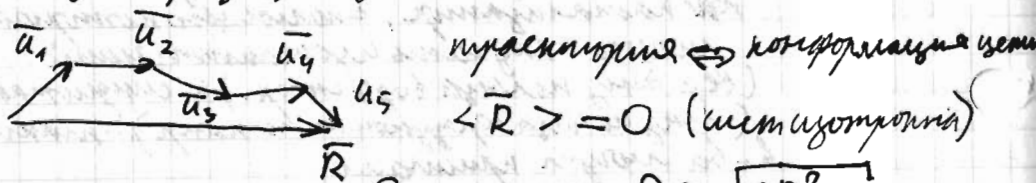
Если конц. увелич., то станов. невозм. изотропная
 конфигурация (для жестких цепей). Возникнет
 спонтанная ориентация вдоль нек. напр. - это
 гидрокристалл. полим. раствор.

Свойства идеальной полим. цепи.

Кажд. полим. звено связано с соседними. Если упрощен
 только эти званы, то это - идеальная полим. цепь.
 Угол. участки цепи, следст. в простр. симметричные ко званы

При θ -уилении (в θ -точке) в разб. полим. растворе
 цепь можно считать идеал.

Разм. цепь из N -звеньев (своб. сочлен. модель)
 l - длина сегмента.
 Найдем размер клубка.



Размер цепи $R \approx \sqrt{\langle R^2 \rangle}$

$$R^2 = \sum_{i=1}^N \bar{u}_i \sum_{j=1}^N \bar{u}_j = \sum_{i,j=1}^N \bar{u}_i \bar{u}_j$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \bar{u}_i \bar{u}_j \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \bar{u}_i^2 \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \bar{u}_i \bar{u}_j \rangle$$

$$\langle \bar{u}_i \bar{u}_j \rangle = 0 \quad (\text{при } i \neq j) \quad (\text{т.к. направления свб. сочленения})$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \bar{u}_i^2 = Nl^2 = Ll$$

$L = Nl$ - конформная длина полим. цепи

(6)

$R = N^{1/2} \ell$ $R \ll L$ - м. л. центр заштымана
 траект. атомн. цент. збуд. траект. брзгн. част.

Переїдемо до системи координат з центром
 вагетрального угла.

Пусть имеем N цент. груп b . Вал. угол γ ,
 угол групп. вращення менше сводого.

R омаемне $\sim N^{1/2}$. мотр резултат справедлив.

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \bar{u}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \bar{u}_i \bar{u}_j \rangle$$

$$\langle \bar{u}_i \bar{u}_j \rangle = b^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

$$\langle R^2 \rangle = N b^2 + b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

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

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

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

$$\langle R^2 \rangle = N b^2 + 2 b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N-i} \langle \cos \theta_{i i+k} \rangle =$$

$$k=j-i \quad = N b^2 + 2 b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N-i} \cos^k \gamma =$$

$$= N b^2 + 2 b^2 \sum_{i=1}^N \frac{\cos \gamma}{1 - \cos \gamma} = N b^2 \left(1 + \frac{2 \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \right) =$$

$$= N b^2 \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}$$

$$R = N^{1/2} b \sqrt{\frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}}$$

при $N \gg 1$ имеем
 заштыманый полум. мифт.

при $\gamma < 90^\circ$ малая цент. больше цент. с свод. сов. мех.
 при $\gamma > 90^\circ$ наоборот. 7

Периодическая гитта по линии цепи.

$$\langle \cos \theta_{i+1, k} \rangle = \cos k \gamma = e^{k \ell \omega \gamma}$$

$$= e^{-k |\ell \omega \gamma|} = e^{-\frac{k \beta}{\beta \hbar \omega \gamma}} = e^{-\frac{s}{\tilde{\ell}}}$$

$s = k \beta$ - контактная гитта между двумя лонганами

$$\langle \cos \theta_{0, s} \rangle \sim e^{-\frac{s}{\tilde{\ell}}}$$

$\tilde{\ell}$ - периодическая гитта. - характ. гитта
 убывание среднего по периоду между α_0 и α_s .
 Это справедливо для \forall значений.

при $s \ll \tilde{\ell}$ очень приближенно к прямой
 при $s \gg \tilde{\ell}$ налето о периодич. характ. цепи

$$R = \sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim \sqrt{\frac{L}{\tilde{\ell}} \tilde{\ell}^2} \sim \sqrt{L \tilde{\ell}} \sim L^{1/2} \sim N^{1/2}$$

Длина кумовского сегмента.

$$\langle R^2 \rangle \sim L. \quad \text{кумовская гитта } \ell \sim \langle R^2 \rangle / L$$

(\bullet при больших L)

$$\langle R^2 \rangle = \ell L$$

ℓ - характеристическая длина, она м.б. измерена
 экспериментально.

применим $\tilde{\ell}$ - число микроконтактных связей.

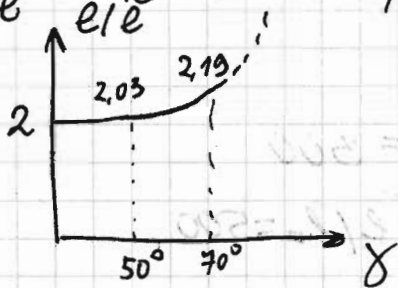
Для идеальной периодич. цепи $\ell \sim \tilde{\ell}$

$$\tilde{\ell} = \beta / |\ell \omega \gamma|$$

$$\langle R^2 \rangle = N \beta^2 \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} = L \beta \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}$$

$$\ell = \beta \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}$$

$$\frac{l}{\tilde{l}} = \left| \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \right|$$



$\frac{l}{\tilde{l}}$ где реальных модовед
 близка к 2.

При $\gamma \rightarrow 0$ получаем
 периметричную модность.

При этом $v \rightarrow 0$ и
 $N \rightarrow \infty$ и

$$Nv = \text{const} \quad l = v \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \approx \frac{4v}{\gamma^2} = \text{const}$$

Тогда получаем огром. модную сеть. $l = 2\tilde{l}$.
 (временная модность пропорциональна скорости на
 масштабе $\sim \tilde{l}$ в обе стороны).

местные и модные помн. цепи.

имеем 2 пар. моды: l и \tilde{l}

l_0 -гипер модная зена

$l/l_0 = 2,5$ где $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$
 полиметилен оксид

$l/l_0 = 3$ где полипропилен: $(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n$

$l/l_0 = 3,5$ где акрилонитрил

ПВХ: $l/l_0 = 4$

полистирол: $l/l_0 = 5$

Все эти помн-модовые ($l/l_0 \sim 1$).

Моды. возмущаем за счет поворотно-изгибного
 механизма моды.

Диаметр целлюлозы: $l/l_0 = 26$

Эта модовозмущенная помн

Полипарабензолин

$$l/l_0 = 200$$



Дв. спираль ДНК $l/l_0 = 300$

Полибензилметилен $l/l_0 = 500$

Удлинение - мале с гране. d . ($d \sim l_0$)

Метрические полимеры: $l \gg d$

Тонкие цепи $l \sim d$

Радиус инерции углового полимера.

$$\bar{r}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{r}_i \quad \bar{r}_i - \text{порт } i\text{-го звена. звена.}$$

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{r}_i - \bar{r}_0)^2 - \text{радиус инерции}$$

S^2 характеризует размер клубка.

Для углового клубка $\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} l l$

S^2 и δ непосредственно измерена светорассеянием

Объемная доля полимера внутри
полимерного клубка.

Хар. радиус $R: \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim (l l)^{1/2}$

Объем $V = \frac{4}{3} \pi R^3 \sim (l l)^{3/2}$

Объемная доля полимера внутри клубка:

$$\varphi = \frac{l \pi d^2 / 4}{(l l)^{3/2}} \sim \frac{d^2}{l^{1/2} l^{3/2}} \sim \left(\frac{l}{l}\right)^{1/2} \left(\frac{d}{l}\right)^2 \ll 1$$

Заголовок распр. растет между концами идеальной цепи.

Квадрат сильно функцизирует. $\mathcal{P}_N(R)$ - растет вероятн. того, что растет между концами цепи из n звеньев равнов.

Путь имеет свод. соед. цепь.
Путь имеет случайное суммирование.

$\bar{R} = \sum \bar{r}_i$ - сумма незав. нескорр. выходов.

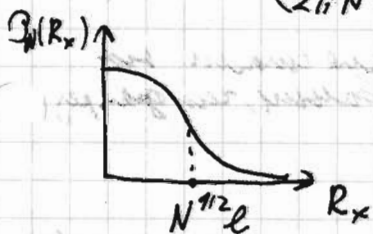
Центр. пред. теор.: такая сумма распр. по Гауссу:

$$\mathcal{P}_N(R) = \left(\frac{3}{2\pi N e^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3R^2}{2Ne^2}}$$

$$R^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$$

$$\mathcal{P}_N(R) = \mathcal{P}_N(R_x) \mathcal{P}_N(R_y) \mathcal{P}_N(R_z)$$

$$\mathcal{P}_N(R_x) = \left(\frac{3}{2\pi N e^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3R_x^2}{2Ne^2}}$$



Для других моделей такое же соотношение будет верно.

$$\mathcal{P}_N(R) = \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{3/2} e^{-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle}}$$

такая форма не зависит от модели полимерной цепи.

Высокая эластичность полимер. цепоч.

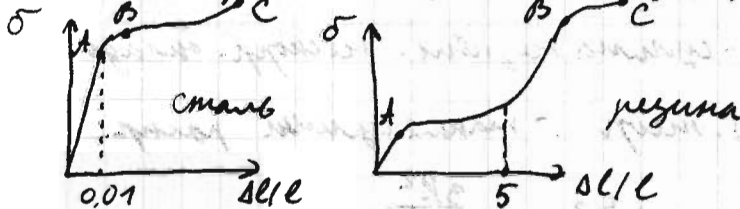
∇ резина - полимерная сетка, состоящая из узлов, связанных, образует единичный пространственный каркас. Если полимерная сетка - не идеальная или ступенчатая, то ∇ сетки справедливо свойства вышесказанной. Пластичность проявляется в том, что...

Обратимые деформации при умеренных нагрузках.

Резину можно растянуть в несколько раз, при этом при прекращении действия силы она возвращается в исходное состояние.

Это свойство подл. только для полим. цепей, незав. от структуры сетки.

Завис. напряж. (σ) от отно. деформ. ($\Delta l/l$)



- A - точка потери линейности
- B - точка потери обратимости
- C - точка разрыва

$$\sigma_{ст} = 2 \cdot 10^9 \text{ Па}$$

$$\sigma_{рез} = 3 \cdot 10^7 \text{ Па}$$

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l}$$

$$E_{ст} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ Па}$$

$$E_{рез} \approx 10^6 \text{ Па}$$

Модуль Юнга для стали на неск. порядков больше, чем для рез.

Для стали лин. и обрат. течение почти отсутствует.
Для резины: широкая обл. нелинейн. обрат. деформ. ($\Delta l/l = 1,6 \div 10$)

Для стали область пластического течения широкая.
Для резины: обратимости течения практически сразу с пласт. теч.

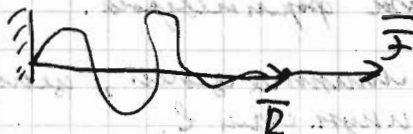
При растяжении образца пластм. нити сдвигаются, упругими нитями образцы след. из упр. откл. сдвигаются.

Упругий стержень призм. об. тела и уг. деформ.



Меняется расстояние между атомами \Rightarrow увелич. энергии упругой деформации, она равна депр. в. соот. равн. \Rightarrow возник. упругий стержень.

Такая упругость - нелинейная.



Взаимост. \Rightarrow упругость энтальпийная.

Длинейная связь, или перех. от более депр. соот. к менее депр. соот. \rightarrow или перех. к более упругой соот., попут. энтальпия.

$$S(\bar{R}) = k \ln W_N(\bar{R})$$

энтальпия

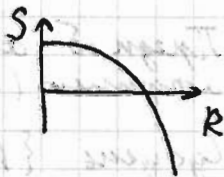
число микрос. состоян., где \Rightarrow в которых расстояние между концами равно \bar{R} .

$$W_N(\bar{R}) = \text{const} \cdot \mathcal{P}_N(\bar{R})$$

\hookrightarrow норм. число микрос.

$$S(\bar{R}) = k \ln \mathcal{P}_N(\bar{R}) + \text{const}$$

$$S(\bar{R}) = -\frac{3kR^2}{2Le} + \text{const}$$



Своб. энергия $\bar{F} = \frac{dS}{dR} = -TS$

\hookrightarrow Вывод энергии, где уг. соот. она равна 0.

$$\bar{F} = \frac{3kTR^2}{2Le} + \text{const}$$

$$\bar{F} d\bar{R} = d\bar{F} \quad \bar{F} = \frac{d\bar{F}}{d\bar{R}} = \frac{3kT}{Le} \bar{R}$$

$\bar{F} \sim \bar{R}$ - закон похож на закон Гука.

Упругий модуль: $\frac{3kT}{Le}$

$$\Delta F = \frac{3kT}{2Ll} \gamma V \left((\lambda_x^2 - 1) \langle R_{0x}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1) \langle R_{0y}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1) \langle R_{0z}^2 \rangle \right)$$

$$\langle R_{0x}^2 \rangle = \langle R_{0y}^2 \rangle = \langle R_{0z}^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 3 = \frac{2l}{3}$$

$$\Delta F = \frac{kT\gamma V}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Эта формула не зависит от $L \Rightarrow$ предп. об узлах.
 гелии судейней не существенной.

Анал. хим. структура не суть (не зависит от L).

Это выражение универсально - справедливо для \forall
 модели и \forall хим. структуры.

Мы используем из предп. идеальности судейней.

Пусть имеем одноосное состояние (раствор)

$\lambda_x = \lambda$. Условие несжимаемости (исправ
 объема): $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$.

{ Изменить объем (расст между атомами) при
 небольших маркузах невозможно.
 Давл $\sim 10^7$ Па }

$$\lambda_y = \lambda_z \Rightarrow \lambda \lambda_y^2 = 1 \quad \lambda_y = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

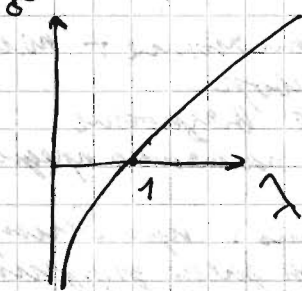
$$\Delta F = \frac{kT}{2} \gamma V \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

$$\sigma = \frac{1}{a_{0y} a_{0z}} \frac{\partial F}{\partial a_{0x}} = \frac{1}{a_{0y} a_{0z} a_{0x}} \frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \lambda}$$

$$\sigma = kT\gamma \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Эта формула верна и для
 мисл и для несжимаемости.

$$\sigma = kT\gamma \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$



$E = 3kT\gamma$ - модуль упругости
 γ - число связей в единицу объема

Если N - число звеньев, V - объем звена, то $NV\gamma = 1$, т.к. молекулы занимают весь объем.
 $\gamma = 1/NV$

Формула предсказывает не только элм, но и нелиней. эффект.

Аналогичн. формул. и δ получены для сдвига, кручения ...

Форм. не зависят от модели, она универсальна. Это видно из. за то, что данные в. в. зависят от клубна как целого.

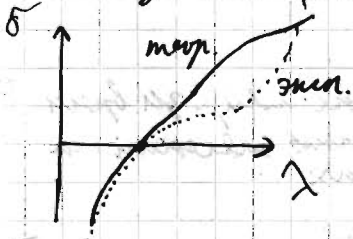
Предполож. сдвинутые для вывода:

1) цепи подчиняются гауссовой статистике

2) мы пренебрегаем зацеплениями между цепями

Если эти предп. выполнены, то формул. $\sigma(\lambda)$ будет верной.

Пусть $\sigma = \text{const}$, $T \uparrow$. Тогда $\lambda \downarrow$ - резина при нагревании сжимается. При охлаждении расширение резина нагревается это - следствие энтропийного характера упругости.



привыка распотрожение -
 наименее зацеплений. ($1.2 < \lambda < 5$)

$0.4 < \lambda < 1.2$ - очень хорошее совов

$1.2 < \lambda < 5$ - теория даёт несколько большее значение

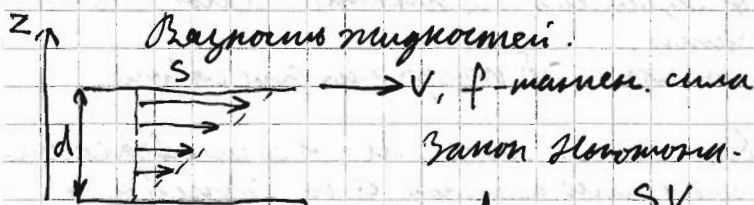
при $\lambda > 5$ теория даёт значение не вполне верное, теория даёт значение. δ меньшее значение.

Описание св-ва заземляющих полупроводниковых пленок.

св-ва полупроводников : св-ва заземляющие - полупроводниковые
раствор или концентрированный раствор.

свойства:

- 1) очень высокая вязкость
- 2) по краям пленки о предельном
течении.
- 3) вязко-упругость: при быстром
воздействии пленка ведет себя как
жесткая, при медл. возд она ведет
как вязкая пленка.



Закон Пуазейля - Сиверса

$$f = \eta \frac{dv}{dz}$$

η - коэффициент вязкости

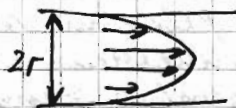
$$\sigma = \frac{f}{s} = \eta \frac{dv}{dz}$$

- это логарифмический закон

Вязкость измер в пуазах = $\frac{1 \text{ н} \cdot \text{с}}{\text{см} \cdot \text{с}}$

Вязк. воды 10^{-2} пуаз, полимер раствор $10^{10} - 10^{12}$

Вязк измер в динамометре



Формула Пуазейля:

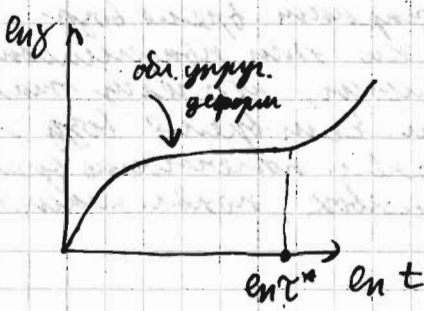
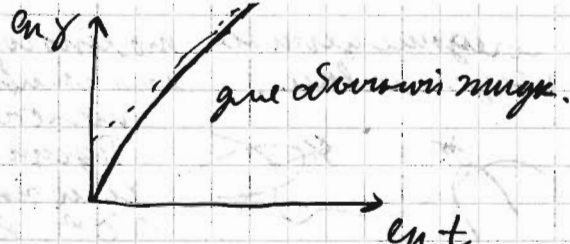
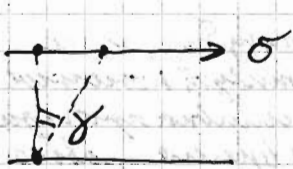
$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l}$$

Q - масса, протекающая Q через капилляр за время t
 l - длина капил., Δp - разность давлений на концах.

Пом. $t=0$ приклад. напряж. σ .



Пленка имеет ровный зазор между
двумя пластинами, в которых нахв
пленка.



τ^* - макс. время релаксации
 при $t > \tau^*$ начинается максимальное течение
 $\gamma = \sigma t / \eta$

при $t \ll \tau^*$ $\gamma = \omega \nu t = \sigma / E$

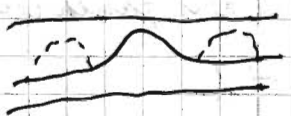
Это - св-во вязко-упругости
 $\frac{1}{E} \sim \frac{\tau^*}{\eta}$ $\eta \sim \tau^* E$

Это - общее св-во всех полимер. жидк.
 должно быть молеку. объектом,
 не основ. на структуре орг. звеньев
 Это - теория релаксации (1977-1997)

Крутить имеем полимерный - сильно перепутан
 цепи.
 Заморозим открыт цепи.



Открыт цепи созд. фронт тубулы, через
 границу которой он вывел цепь
 против ее потока, она может
 только зигзагообразно двигаться
 тубулы



двигт в \forall стороны равновероятно

Если цепи разморожены, то
 начинается обновление тубулы, выдел. цепи
 сметет сдвин \perp тубулы. где тем показат, что
 обновление тубулы \ll длит время тубулы

Средние значения η и τ зависят от температуры, но и квазиинвариантны. Эти символы имеют номинальное значение, но не число символов, которые распространяются. Протяженность волны равна τ^* . Если характерное время $\tau < \tau^*$, то эти квазиинвариантны — нормальными, нормальную статистику — упрямый. Если время $\tau > \tau^*$, то проявилось поведение времени τ квазиинвариантно, проявилось измерение.

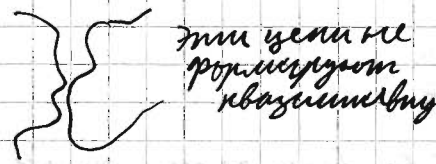


$\eta = E \tau^*$ Хаунген E.

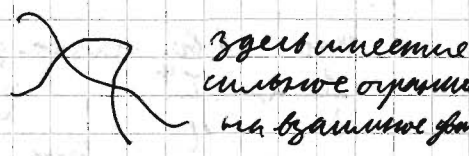
$E = kT \gamma$, $\gamma = \frac{1}{NV} = \frac{1}{Na^3}$

N — число звеньев между двумя квазиинвариантами.

Ре Хаунген явление квазиинвариантности.



здесь значения проявляются квазиинвариантно



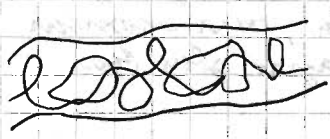
здесь имеется сильное ограничение на взаимное влияние

N_e — параметр, характеризующий способность заземления

$N_e \sim 50 \div 500$ — определ. экспериментально

$E = \frac{kT}{Na^3}$

Такая модель справедлива только при $N \gg N_e$
 \rightarrow шум все же есть.



$d \sim N_e^{1/2} a$ — размер участка, выделенного из N_e звеньев на малом $\geq d$ проявилось заземление

$\Delta = \frac{N}{N_e} d \sim \frac{Na}{N_e^{1/2}} \text{ м} \ll Na = L$

Время выноса — время из малой группы.

$\tau_t = kT/\mu$ τ_t — коэффициент диффузии μ — коэффициент притяжения

$m = N m_0$, m_0 - масса одного молекулы.

$$D_t = \frac{kT}{m_0 N}$$

$$\Delta^2 \approx D_t \tau^* \quad \tau^* \approx \frac{\Delta^2}{D_t} = \frac{N^2 a^2 m_0 N}{N_e kT} = \frac{N^3}{N_e} \frac{a^2 m_0}{kT} \approx \frac{N^3}{N_e} \tau_0$$

$\tau_0 \sim 10^{-12}$ с (длина времени) - параметр времени

$$\tau^* = \frac{N^3}{N_e} \tau_0$$

$$\tau^* \text{ примерно } \sim 10 \text{ с} \quad (N = 10^5, N_e = 100)$$

$$\eta = E \tau^* = \frac{N^3}{N_e} \eta_0$$

$$\eta_0 = kT \tau_0 / a^3 \sim 1 \text{ агаз}$$

$\eta \sim N^3$ примерно в 10 раз $\gg 1$ агаза

Энергия молекулы $\eta \sim N^{3,4}$

Мембраны - электрофореза.

Это мембрана раздел молекулы по молекулы масса, примерно к полимеризации (содержит заряды, мотом, звание, которые образ при диссоциации мотом зена). ДТХ и ДТМ - полимеризация.

Молекулы помещаются в электрическое поле. Молекулы надвигаются к электроду. Через эту сетку пропускают мол D и K . Пусть ион заряд q , поле \vec{E} . $\vec{F} = q \vec{E}$, $\vec{F} = \mu \vec{v}$, μ - коэффициент вязкости. \vec{v} - скорость движения.

$$\vec{v} = \frac{q \vec{E}}{\mu}, \quad q \sim L, \quad \mu \sim L \Rightarrow \text{скорость зависит от длины мол. не зависит.}$$

В поле мол. ДЖК попадают в сетке, фотон - в эффективной трубки (теор. риджонгит)



Получено суммарно силы только в напр. трубки (⊥ силы управл. силами риджонгит отпор трубки)

Разделим мол. ДЖК на сегменты ΔS_i с суммарной длиной L .

$$\vec{F}_E = \sum_i \frac{Q \Delta S_i}{L} \vec{E} = \frac{Q}{L} \vec{E} \sum_i \Delta S_i = \frac{Q}{L} \vec{E} L$$

- протаскивающая сила

$$v_E = F_E / \mu \quad \mu = \mu_0 \cdot N$$

μ_0 - коэффициент огнотривости
 N - число звеньев

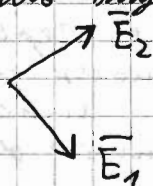
$$v_E = \frac{Q R E}{\mu_0 N L}$$

$$Q \sim L \quad R \sim N^{1/2} \sim L^{1/2} \quad (\text{где слабее поле, которое не хватает для})$$

$$v_E \sim L^{-1/2}$$

Если короткие цепи фот. быстрее, то можно разделить сеть по длине цепочек.

Чтобы проанализировать раздел быстрее, нужно принять более сильное поле \Rightarrow возн. возмущения. Направление ДЖК - она будет разветвляться, трубки также будут разветвляться по полю. Если меньше ветвления, то $R \sim N$, метод не работает. Чтобы решить эту проблему, нужно применить переполя.



\vec{E}_1 и \vec{E}_2 перемещаются через тот же пролет $\sigma \sim \sigma^*$. Если за это время цепь вытормозит, не успеет разветвиться, метод сохран.

Методу цель - пропитывающей пролоточарии

В этом методе молек не обязательно должны быть заряжены. Макропол пропуск через микропористую перегородку - пролоточарии Колотину.

Движ. осуществляется пропиткой (разн. давл.).
Среда - не набухающая, полим сетка, а среда с малым разбавл. пор. разных размеров.

Размер самых широких пор $>$ размера клубка.

Большие цепи движ. в этом методе быстрее движ.: (в случае нормального - невозможного ретина - макропол движ. только по порам и не взаимодействует со стенками).

При $D \geq R$ клубок свободно проходит

При $D < R$ клубок входит с трудом.

Больш. макропол. движ. по широким порам и быстро выходят, мал. мол. попадут в сеть замкнутых узких пор и их эффект. длина пути будет больше.

Другой ретина - адсорбционная (макропол садится на стенки). В этом случае больш. цепи движ. медленнее (они приближаются к стенкам). Ретина исп. резко, т.к. молек. движ. очень медленно.

Объемные взаимодействия полим. цепей.

Набухание и разрыв полим. молекул и цепей.

В случае сильн. обвеш. при этом набухающий клубок может перейти в плотную массу. Это - коллапс или переход клубок - масса.

При оттапливании клубок набухнет еще сильнее.

Хороший растворитель - в нем набухание, взаимн - отталки, полная зрелость взаимн с мал раствор.

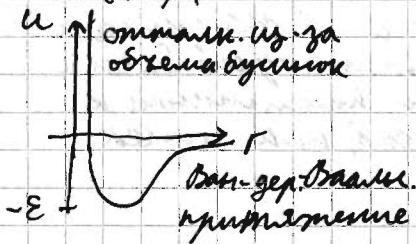
В случае полнания раств. каучук. молики - молики, зрелая взаимн более кеттани зрел зрел

Наблюдение этих зрел удобно проводить в чашках, там видно, произошло ли набух. или колали. По равновесие дойти, долго, время устан равн $\sim d^2$ (d - размер чашки).

Наиболее распр. модели - Бунинки и решеток.

Модель Бунинки: имеет гауссову цепь (контур), на концы. концы Бунинки длина V . $g(r) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} e^{-3r^2/2a^2}$ - вероятность того, что расстояние между сосед. Бунинками равно r .

Мы можем ввести взаимн между Бунинками: $u(r)$.



Формула попереч. сечения зависит от типа растворителя



$$V \sim a^3$$

обе сигналы могут реализ. на практике или цепи



$$V \ll a^3$$

тесть цепи.

Решеточная модель: полимерная цепь - ступ. Сигналы на решетке. Модель модели отталки. (или ступ. может посещать полную ступ. раз) так и притяж (где соседних звеньев в соседних клетках воз терме $-\epsilon$)

Плотность θ - температуры.

Независимо от модели, при больших T перенос
доминирует отталкивание ($E/kT \ll 1$),
цель набухает. Набухание за счет отталкивания
поррента и неупругого объема.

Который набухание: $\lambda^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} \geq 1$
 $\langle R^2 \rangle_0 \rightarrow$ идеал. цель

При низких T набухание будет сжимать
относ. идеалом раздувом, должен быть
перенос набухания - набухание.

При промежуточной темп (θ -темпер.)
применяют и отталкивание. групп. группа,
набухание применимо идеальное (невозможны
простр. взаимн.) размеры.

Своб. энергия полимера $F = E - TS$

E : набухание - набухание, темп. раздув,
показ. полимер звеньев n и n мала \Rightarrow раздув E :

$$E = NkT (Bn + Cn^2 + \dots)$$

$B, C \dots$ - втор, третий ... вращательные коэфф.,
они отвечают за свертывание (B) взаимн. (стоимость
двух звеньев) ...

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-u(r)/kT}) d^3r$$

При больших T : $B \sim V$ - объем мономера
(и не замечается везд. кроме
одн. мономера).

При $T \downarrow$ (при малом темп θ) $B \rightarrow 0$

При $T \geq \theta$ $B \sim V \tau$, $\tau = \frac{T - \theta}{T}$

При $T = \theta$ $E \approx 0$, $F = -TS$ - как и где идеал.
цель. (25)

Поэтому при Θ -темп. очень приближает размер углов. цепи.

При $T > \Theta$ доминирует отталки, набухание — за счет энт. и энтроп. объема, равновесие — поперечный.

При $T < \Theta$ — образ клубка, равновесие — поперечный доминирует отталки.

Э Θ -темп. — специфич. св-во полимеров, где межд. связь нет T , где он был бы идеален. Это происходит из-за очень малой концентрации \rightarrow на вершине кривой C_{∞} — величина.

Для сложного полимеризата может существовать несколько Θ -точек.

Тип объема ионного объема.

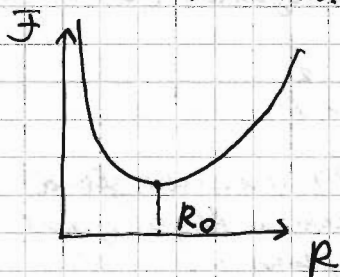
Пусть $T > \Theta$. За счет отталки клубок набухает по степеням идеал клубка с $R = aN^{1/2}$ реализуем размер набухшего клубка.

$$F = E - TS = NkT \beta R - TS =$$

$$= NkT \beta \frac{3N}{4\pi R^3} + \frac{3kTR^2}{2Na^2} + \text{const}$$

\downarrow
отталкив.

\rightarrow энтропийная упругость



$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0$$

$$- \frac{kT \beta N^2}{R^4} + \frac{kTR}{Na^2} = 0$$

$$R \sim (N^3 a^2 \beta)^{1/5} \sim (va^2)^{1/5} N^{3/5}$$

$$T > \Theta \Rightarrow \beta \sim v$$

Который набухание $d \sim \frac{R}{N^{1/2} a} = \left(\frac{v}{a^3}\right)^{1/5} N^{1/10} \gg 1$
набухание получается довольно большим.

Набухание полимерных гелей

Предположим, что заземленные мами, набух судисень подух в своем жели объеме.

Тогда судисени набухатом независимо, набух. гели = набух. отрывной цепи. Набухисени манве те, как ративе.

$$\alpha = \left(\frac{V}{\alpha^3}\right)^{1/5} N^{1/10}$$

$$\frac{V}{\alpha^3} \sim 1 \text{ или } z < 1$$

Малые степени N не позвол. сильно набухнуть степень набухания $\sim 2-3$ раза (или набух $\sim 20-30\%$).

Сильнонабухающие гели - полиэлектростатические.

Гель набух ~ 6 раз из-за противоионнов.

Это - суперрадиационное сваймбо.

Противоионн должны капоу вилури гели (в силу электростат.) и они оказ. дополн. (альтернативное) давление, которое оказ. разбухающее действие на гели.

Эффектне зави. от хими строения полим и противоиона

Перенос катодов = модуля.

Пусть $T < \Theta$ Тогда диаметр притянет, $\alpha < 1$.

Раши отделе. изомр. коллоидни цепочку.

$$F = E - TS. \quad E = NkT \left(\beta n + c n^2 + \dots \right)$$

βn - жет притяж ($\beta < 0$), $c \sim v^2 > 0$ - отталки.

$$E = NkT \left(\frac{\beta N}{R^3} + \frac{c N^2}{R^6} \right) \quad \text{след котор. пренебр.}$$

мног $\sim 4\pi/3$ пренебр.

Дие модули размер \ll радиуса. ($R \ll \alpha N^{1/2}$)

$$S = -k \frac{N}{g} \sim -k \frac{N \alpha^2}{R^2}$$

g - число отратерии (цена раши по ради. закону, затем при домини етени объема \vee цена отратерие)



$$R^2 \sim g a^2$$

$$g \sim R^2 / a^2$$

g - число звеньев в поперечнике

на границе непрерывное смещение $\sim k \ln \frac{1}{2}$

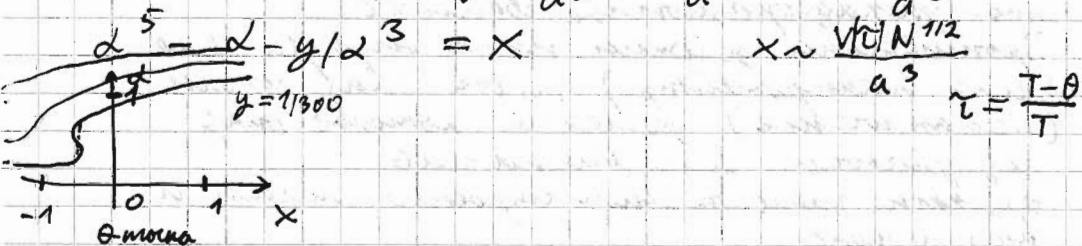
$$S = -k \left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} \right) - \text{интерфазная энергия поверхности,}$$

супрабег. граница ∇R .

$$F = NkT \left(\frac{\partial N}{R^3} + \frac{CN^2}{R^6} \right) + kT \left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0: \quad \frac{R^5}{Na^2} - RNa^2 - \frac{CN^3}{R^3} = \beta N^2$$

$$d^2 \equiv R^2 / Na^2, \quad y \equiv \frac{C}{a^6} \sim \frac{V^2}{a^6}, \quad x = \frac{\beta N^{1/2}}{a^5}$$



1) Переход кубик-шарик: $|x| \ll 1$.

$$|\tau| \sim \frac{a^3}{\sqrt{N}^{1/2}} \ll 1 \Rightarrow \text{необх. небольшие}$$

показатели масс, шарик, мезофазный переход.

2) Переход шарик-шарик ∇y , при $y \sim 1$ переход

лавинный, при $y \ll 1$ переход скачкообразный.

$y \ll 1$: $y \sim 1$:

Для небольших y переход дисперсионный, для

больших - непрерывный.

3) Пусть d мало, $\beta < 0$. Тогда

$$-\frac{CN^3}{R^3} = \beta N^2 \quad R^3 = -\frac{CN}{\beta}$$

Эмп. методы определ. характеристич. макромолекулы в растворе.

1) Осимметричные - определение вязкости в разбавленных полим. растворах.

В разб. растворе вязкость \approx вязкости растворителя, т.к. полимер. клубок мал

Нас интерес. удельная вязкость: $(\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_s$, где η_0 - вязкость растворителя.

$\eta_s \uparrow$ при конц. полим. \uparrow

Характеристическая вязкость $[\eta] = \eta_s / c$; c - концентрация молекул звеньев в растворе.

Форм. Эйнштейна для раствора жестких сфер рад R .

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\Phi) \quad , \quad \Phi - \text{объемная доля сфер в растворе.}$$

Предположим, что клубок - жесткие непроницаемые сферы (позже покажем, что растворитель в клубке движется вместе с клубком)

Предп., что сфера состоит из N частей (мономерных звеньев)

Тогда $\Phi = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{c}{N}$, R - рад. полим. клубка,

$$[\eta] = \frac{5}{2} \frac{\Phi}{c} = \frac{5}{2} \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{N}$$

Для плотной сферы (модуля) $N \sim R^3$ и

$[\eta]$ не зависит от размера частицы; измерение вязкости неинформативно. Для модулярных белков $[\eta] \approx 4 \text{ см}^3 / \nu$, независимо от размера модуля.

Для полим. клубка $N/R^3 \sim N/d^3 R_0^3 \sim 1/a^3 d^3 N^{3/2}$
($d = R/R_0$; $R_0 = a N^{1/2}$)

$$[\eta] = \frac{5}{2} \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{N} \sim 2^3 N^{1/2} a^3 - \text{зависит от } N.$$

а) Пусть имеем θ -растворитель; $\alpha = 1$.

$$[\eta]_{\theta} = 6 \varphi_0 \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{\mu} \quad (*)$$

μ -молекулярная масса $\langle S^2 \rangle$ - средн. рад. инерции

$\varphi_0 = 2,84 \cdot 10^{-21}$, если $[\eta]$ - в г/л

(*) - закон Флори-Фокса.

μ можно определить методом упругого светорассеяния или кривыми графитации \Rightarrow из зависимости можно получить средн. рад. ин.

$$l = 6 \langle S^2 \rangle_0 / L - \text{критический сегмент.}$$

Если известен критический сегмент, то можно определить μ .

б) Если мы знаем $[\eta]_{\theta}$ и $[\eta]$, то

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{1/3} - \text{можно определить коэффициент набухания полимера.}$$

в) C^* - конц. начала перекрывания полимерных клубков.

$$C^* \sim \frac{N}{R^3} \sim \frac{1}{2^3 N^{1/2} a^3}; \quad [\eta] \sim \frac{R^3}{N}$$

конц. полимера внутри клубка

$$[\eta] \cdot C^* \sim 1$$

Для практических вычислений полагают $C^* = \frac{1}{[\eta]}$

г) В θ -точке $[\eta] \sim \frac{R^3}{\mu} \sim \frac{\mu^{3/2}}{\mu}$

$$[\eta] = K \mu^{1/2}, \quad K - \text{коэффициент пропорциональности}$$

в хорошем растворителе $[\eta] = K \mu^{4/5}$

В общем случае $[\eta] = K M^a$ - константа
 Марка-Куна-Хауvinна.

Измеряя a , можно судить о качестве растворителя.

g) Докажем, что можно найти форму Эйнштейна.



$$L = \left(\frac{\eta}{C \xi} \right)^{1/2}$$

ξ - шаг между звеньями растворителя в направлении, η - вязкость

L - характерная длина затухания скоростей, найденная из уравнения Швабе-Стокса методом гидродинамики.

В полимерном клубке $C \approx$ конц. моном. звеньев

$$C = \frac{1}{2^3 N^{1/2} a^3} \quad \text{Сравним } L \text{ с } R.$$

$$L = \eta^{1/2} \left(2^5 N^{1/2} a^3 / \xi \right)^{1/2}$$

$$\text{В } \theta\text{-точке } L \sim \left(\frac{\eta a^3}{\xi} \right)^{1/2} N^{1/4} \ll R \sim a N^{1/2}$$

$$\text{В хорошем раств. } L \sim \left(\frac{\eta a^3}{\xi} \right)^{1/2} N^{2/5} \ll R \sim a N^{3/5}$$

В θ случае $L \ll R$, поэтому можно считать, что клубки не протекат.

Свободное протекание всегда возможно для коротких жестких молекул.

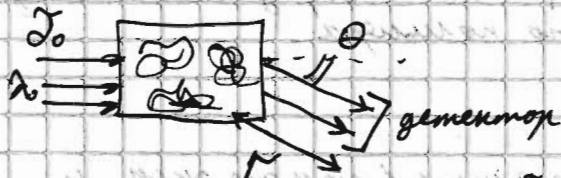
2) Метод светорассеяния

Все среды рассеивают свет, в т.ч. полим. раствор.

В жидком растворителе рае. - за счет флуоресценции люминесценции.

В растворе рае. также за счет флуоресценции люминесценции - излучательные процессы.

Далее упроще (переведем) рае. в разбавл. растворе (без учета гашения, угол почти неизменен.)



$$R \sim N^{1/2}, N \sim 10^9$$

$$a \sim 10 \text{ нм}$$

$$R \sim 100 \text{ нм} \ll \lambda_0$$

Потому в расе. придет много - множественные расеивания.

Площа по формуле Делея:
$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} d^2 c_0 V I_0 \frac{1+\cos^2\theta}{2}$$

c_0 - концентр. расеив. объектов, V - объем расе., d - поляризуемость кубика.

$$\vec{D} = \vec{E} + \vec{P} \quad \vec{P} = \alpha \vec{E}$$
 Приведем к именованным

$$I = \frac{I_0}{\epsilon_0} \frac{r^2}{V} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} d^2 c_0 \frac{1+\cos^2\theta}{2}$$
 не зависящая от характер. угловости.

$$c_0 = \frac{\rho}{\mu} N_a$$
 ρ - масса полим в единице объема.

$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} d^2 \frac{\rho N_a}{\mu} \frac{1+\cos^2\theta}{2}$$

d выразить через измеренный показ преломл.

Измеренный показ преломл $\frac{n-n_0}{\rho} \sim \frac{\partial n}{\partial \rho}$

$$d = \frac{n_0 \mu}{2\pi N_a} \frac{\partial n}{\partial \rho}$$

$$I = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)^2 \rho \mu \frac{1+\cos^2\theta}{2}$$

$$I = \mu \rho \mu \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

μ - оптическая плотность раствора.

$$\mu = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N a} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2$$

Измерив $I(\theta)$, можно определить молекулярную массу растворенного полимера.

$$M = \frac{2I(90^\circ)}{\mu \rho}$$

Можно также определить в том же эксп. и размер клубка.

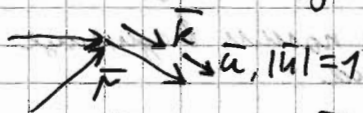
Если $R > \frac{\lambda}{20}$, то эксп. измерения с неопределенностью, довольно заметны.

В том случае приведенные формулы в разном смысле клубка повед. немого не в фазе, имеют разл. учет не складываемые, из-за деструктивной интерференции

$$I(\theta) = I(0) \frac{1}{N^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \right\rangle =$$

$$= I(0) \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_l)} \right\rangle$$

$$\vec{k} = \vec{u} \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$



$$k \Delta r \ll 1, \quad \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \right)$$

$$\langle \vec{k} \cdot \Delta \vec{r} \rangle = \vec{k} \langle \Delta \vec{r} \rangle = 0, \quad \text{разложив эксп. в ряд,}$$

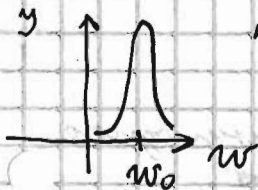
$$\text{получим } I(\theta)/I(0) = 1 - \frac{1}{3} \langle S^2 \rangle k^2$$

$\langle S^2 \rangle$ - среднеквадр. радиус. инерции клубка.

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} (k^2) - \text{прямая, по ней можно отр. } \langle S^2 \rangle$$

Если теперь неупругое светорассеяние,

Эксп. установка такая же, как в случае упругого раасс. но мы измеряем и частоту раасс. света (она меняется) (34)



прямоугольный спектр имеет ширину из-за ~~гиперпроводности~~ конечные погрешности.

$$I_{\theta}(w_0 + w) = \frac{I_0}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

w_0 - центр разг. beam
 I_0 - приведенная интенсивность

$\langle \delta c(0,0) \delta c(\vec{r}, t) \rangle$ - корреляционная структурная функция (фактор)

$$\delta c(\vec{r}, t) = c(\vec{r}, t) - \langle c \rangle$$

- отклонение от среднего поперечного сечения.

Если зависимость от гетерогенности флуктуаций концентрации меньше от пр. погр. Фурье от гетерогенности структурного фактора.

Изучая разг. по углу θ , мы изучаем гетерогенность поперечной плоскости на масштабах $\sim 1/k$ (свойство Фурье-преобр.)

$\lambda_0 \sim \frac{1}{k} \gg R$; $kR \ll 1$; флуктуации рассматриваем как $\sim 1/k$ (свойство Фурье-преобр.)

клубки \sim поперечный объект (для свет. волн) меньше из-за гетерогенности или зерно

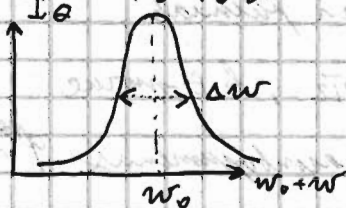
$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta c$$

- гетерогенность определяется уравнением диффузии

$$I_{\theta}(w_0 + w) = I_0 \frac{\mathcal{D} k^2}{(\mathcal{D} k^2)^2 + w^2}$$

уменьшение описывается кривой Лоренца.

\mathcal{D} - коэффициент диффузии.



$$\Delta w \sim \mathcal{D} k^2 = (16\pi^2 \mathcal{D} / \lambda_0^2) \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Измерив спектр разг. света, можно получить коэффициент диффузии \mathcal{D} .

По формуле Стокса - Эйнштейна мы можем определить размер клубка.

$$\mathcal{D} = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

коэффициент трения

Метод свет. неупр. рассеяния проще для опред. R , чем метод углового светрасс.

Теор. пока, что R - радиус-вектор, R_H

$$\frac{1}{R_H} = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\rangle$$

R_H , $\langle S^2 \rangle^{1/2}$, $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ — величины одного порядка, различающиеся лишь тем коэффициентом.

Метод свитт светорассеяния полимеров и малых молекул. Больших объектов (в полидисперсных растворах), метод гравиметрический, светорассеяние менее чувств.

Концентрированные полим. растворы.

Концентр. раствор — смесь, имеющая форму клубков, перекрывающиеся c^* — концентр. порога макс. св. попер. клубков = концы по попер. заданному клубкам

$$R \sim a N^{1/2} d \quad c^* \sim \frac{N}{\frac{4}{3} \pi R^3} \sim \frac{N}{2^3 N^{3/2} d^3} \sim \frac{1}{2^3 N^{1/2} a^3}$$

$$\varphi^* = c^* v \sim \frac{v}{a^3} 2^3 N^{1/2} \ll 1 \quad \text{Свечение идет только звеньев в растворе}$$

При $c \sim c^*$ имеет полуразделенный раствор (клубки сильно перекрывают, но свечение идет только звеньев)

Концентр. раствор: $\varphi \gtrsim 0,2$.

При $\varphi = 1$ имеет полимерный раствор.

Для слабых цепей $\varphi^* \sim \frac{1}{2^3 N^{1/2}}$, в θ -точке

$$\varphi^* \sim \frac{1}{N^{1/2}}; \quad \text{в хороших растворителях} \quad \varphi^* \sim \frac{1}{N^{3/5}}$$

Экранирование звеньев и т.д. Свечение (Эффект): при $c > c^*$ набухание увеличивается, при $\varphi \sim 1$ набухание нет, цепи идеальные (по теор. Флори)

Пусть 2 звена отталкиваются друг друга: • •

Пусть отталкивания накладываются друг на друга: • • • • •

На разлет в одну сторону и кинет. 7 позвонки диметров
 Плоские и кривизне стромониио более вынога →
 возникает гол. прирост



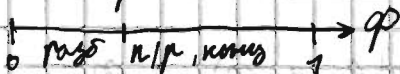
К тизности мультиметров этом эффект будет еще
 сильнее; происходит эрашировка эффекта
 илмюентного объема.

$$R \sim a N^{3/5}$$

φ^*

$$R \sim N^{1/2} a$$

и поведение для раздво
 популяци и попу. разб.
 будет рассчитываться методом
 кеймилла.



$\varphi^* < \varphi < 1 \rightarrow$ найдем размер.

1) Предп. что φ^* - единств. характеристическая
 полин. Двоинная гол. (нет других
 φ , при которых изм. режимы запис
 $R(N)$) (негативе опрост. стр. полин
 нульна - только 2 нар. разнор. a и $R \sim$
 $R = a N^{3/5} \cdot f(\varphi/\varphi^*)$ $\varphi = 1$ и $\varphi = \varphi^*$)

f - некоторая φ , неизвестная (она должна быть
 безразм. \Rightarrow там отнот.)

2) Асимптотика $f(x)$: $x \ll 1 \quad f \approx 1$
 $x \gg 1 \quad f \approx \text{const} x^n$

(Плотно степенные φ . имеют гомог. недв. нам изменение)

$$\begin{aligned} \varphi/\varphi^* \gg 1: \quad R &\sim \text{const} a N^{3/5} \left(\frac{\varphi}{\varphi^*}\right)^n = \\ &= \text{const} a N^{3/5} \frac{\varphi^n}{N^{(3/5) \cdot n}} \end{aligned}$$

3) $\frac{3}{5} + \frac{1}{5} n = \frac{1}{2} \Rightarrow n = \frac{1}{8}$. ($R \sim N^{1/2} a$ при $\varphi \sim 1$)

$$R = a N^{3/5} \left(\frac{\varphi}{\varphi^*}\right)^{1/8} \quad R \sim a N^{1/2} \varphi^{-1/8}$$

Эта форму. справедлива вобле ($\varphi^*, 1$)

Поведение полимерных клубков в плохих растворителях (концентр. раствор)

В таком растворе образуются плотные клубки; в концентр. растворе клубки могут свисать \rightarrow они впадают в осадок \rightarrow процесс свисания на 2 фазы (свист + оседание клубков в раствор).

Эффектив. свободные излучения Флорки и Халлисона в реалитетной модели.

Энергия - взаимодействие $\chi (-\epsilon)$

φ - доля занятых узлов, z - коэф. шара $\rightarrow z\varphi$ - кол-во связей на конкретном узле данного звена, так как каждый элемент

$$F/k_0 kT = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + (1-\varphi) \ln(1-\varphi) - \chi \varphi^2$$

N_0 - число связей на узле; φ - доля занятых узлов

$\chi = \epsilon / z kT$ - парам. Флорки
 N - число звеньев в цепи

$\frac{\varphi}{N} \ln \varphi$ - энтропия смешения звеньев клубков
(своб. термич. энергия газа клубков)

$(1-\varphi) \ln(1-\varphi)$ - энтропия свободных звеньев клубков из-за занятости \rightarrow взаим. типа ионит. обмена

$\chi \varphi^2$ - притяжение между звеньями.

При $\chi \uparrow$ количество растворителя \downarrow . χ - ? где θ - точка

$$\frac{F}{k_0 kT} = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + \frac{1}{2} \varphi^2 (1 - 2\chi) + \frac{1}{6} \varphi^3 + \dots$$

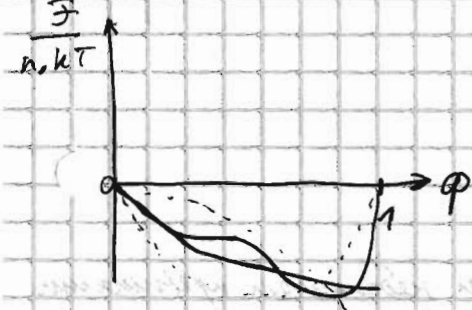
\leftarrow Взаимодействие звеньев; $\sim \theta$

$\varphi^3 \sim$ тройные взаимодействия; $\sim C$ (χ , (-) - виртуал. коэф.)

В θ -точке $\beta = 0 \Rightarrow \chi = \frac{1}{2}$ - θ -уравнение.

$\chi < \frac{1}{2}$ - хороший раствор. $\chi > \frac{1}{2}$ - плохой раствор.

Макроскопич. фазовое разделение.



В равновесном состоянии

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$$

При бесконечно малом $F(\varphi)$ равновесные значения φ бесконечно малым образом равны

Получим уравнение $\frac{F}{n_0 kT}(\varphi)$ - нули минимума

Между нулями минимума и минимума - области неустойчивости

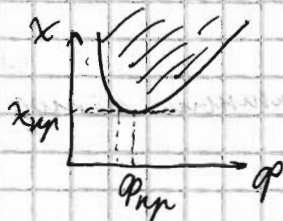
Найдем нули минимума:

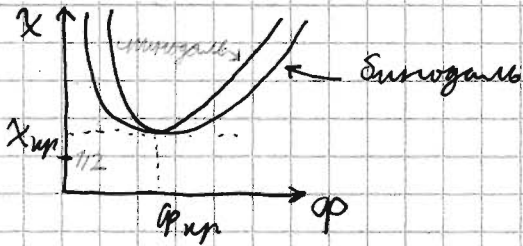
$$\frac{F}{n_0 kT} = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + \frac{1}{2} (1-\varphi) \ln(1-\varphi) - \chi \varphi^2$$

$$\frac{1}{N\varphi} + \frac{1}{1-\varphi} - 2\chi = 0$$

$$\chi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N\varphi} + \frac{1}{1-\varphi} \right)$$

$$\chi_{кр} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \varphi_{кр} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$



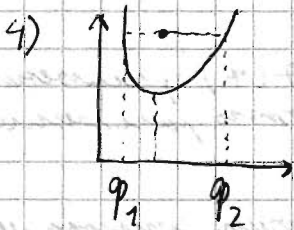


Выводы: 1) формулы повт. при небольшом преувеличении

$$X_c = \frac{1}{2} \quad X_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$$

2) $\varphi_{кр} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ - мала

3) Измеривание модуль соотв. осей
нужны концентр полимера

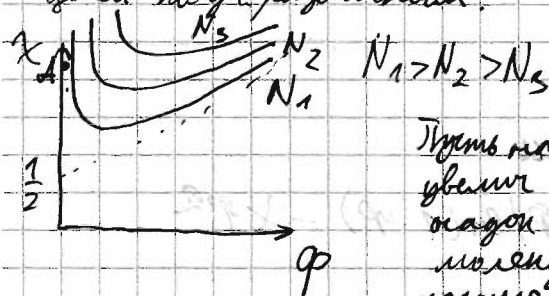


φ_1 - супернатант
 φ_2 - осадок

Вблизи θ -точки при осадка
осевь раздвигается

5) При $N \uparrow$ $X_c, \varphi_c \downarrow$ При $N \rightarrow \infty$ $X_c \rightarrow \frac{1}{2}, \varphi_c \rightarrow 0$

Метод фракционного осаднения: в жсп N различных
целей поур. различным.



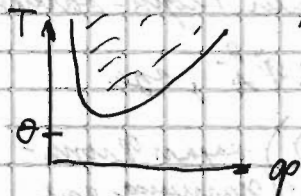
Туте наход. в точке А. Будем
увелич φ $\frac{1}{2}$. Тогда первым в
осадок выпадут более длинные
молекулы. Собрав осадок, можно
хорошо расфракционировать полим.
раствор по длине макромолекулы.
(можно увеличить количество растворителя)

Обратный метод - метод фракционного растворителя

6) $X = \frac{\xi}{2kT}$, В экстр. переи (T, φ) кварц:

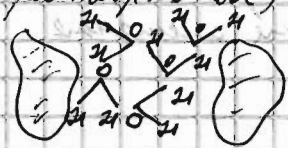


Это - ситуация с верхней критич. температурой растворения (пример - полистирол в циклогексане или полибутилен в бензоле...)
Плоская ситуация обстоит где огранич. растворителей



Это - ситуация с нижней критич. темпер. растворения Она возникает из-за деинтервал растворителя на разных уровнях. Возможно, что при T, φ : X

Плоская ситуация обстоит где вода (при T) образуются неоднородные фазы между мол.

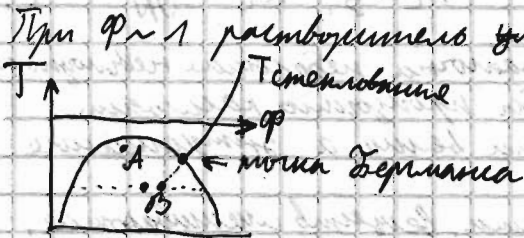


Мол. воды образуют сетку водород. связи. Вступая в вод. фазу мол. H₂O и взаимодейств. с ней (образ. гидратная оболочка). Это невозможно по энтропийным критериям

$F = U - TS$ С ростом T по энтропийным экстр. возрастает \rightarrow мол. водородное взаимодействие друг с другом, а не с водой.

В воде хорошо развиты водородные связи. Сольватирование органич. молекул и имеют сильные неоднородные фазы

7) Путь имеет степенную зависимость полимер с верхней критич. темп (наименьшая $T_{em} \sim 100^\circ$)



Если наход. 1 А, то имеет обобщен. разложение. В точке B начнется разложение, но обобщен.

Закрепление до точки не пойдет, ит. будет отклон. (47)

Если растворитель выпарить, то получим микропористую среду.

Смеси полимеров.

Пусть смешиваем полимеры А и Б с молярными долями N_A и N_B (при $N_B = 1$ смесь растворитель).

Сред. термич. смеси получается по модели Флори-Халланда:

$$\frac{F_0}{n \cdot kT} = \frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B - \chi \varphi_A^2, \text{ где}$$

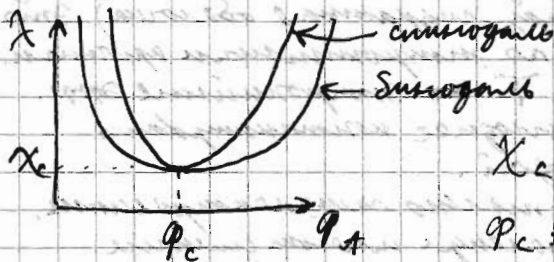
$$\chi = \frac{1}{kT} \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right) \text{ - параметр Флори-Халланда для смеси.}$$

$\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$ - энергии, возникающие с соответствующими взаимодействиями.

$$\varphi_A + \varphi_B = 1.$$

Первые 2 слагаемых - энтропийные слагаемые, последнее - энергетическое слагаемое.

При $N_A = N_B$ получим:



При $N_A \neq N_B$ критич. точка определяется:

$$\chi_c = \frac{(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2}{2 N_A N_B}$$

$$\varphi_c = \sqrt{N_B} / (\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})$$

Расхождение точек на фазе: в категории из них либо почти идентичны А; либо почти идентичны Б.

В симм. случае $N_A = N_B$ $\varphi_c = \frac{1}{2}, \chi_c = \frac{2}{N} \ll 1.$

Для полим. растворов достаточно редкая возможность комплекта А-Б, чтобы произошло разделение. Причина - терм. флуктуации велики, а энтропийские потери малы.

Необходимое условие полим. веществ смешиваемое, обычно полим. раствор разлагается.

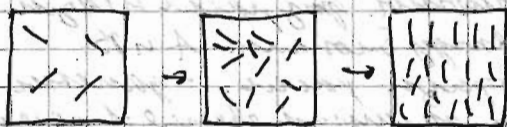
Микрофаза, растворение - пример самоорганизации

Микрокристаллит. упорядочение в полим. р-р-х.

Это возможно для мелких фазок $l \gg d$
 (d - упр. цепи, l - сев. длина, l - поперечная длина)

Кривая $l \gg l \gg d$. Тогда макрофаза - мелкие сфериты (Φ и χ $l \sim 100$ нм; диаметр < 50 нм - попер. сечение)

Будем увеличивать концентрацию сферитов в растворе



При высоких концентрациях возникает спонтанное упорядочение.

(неламинарная микрокристаллитная фаза)

Оценим необходимость концентрации для образования этой фазы

Взять решеточ. модель. $\frac{l}{d}$ квадратов занимает попер. сечение.

Анизотропия возникает при отсутствии ряда из $\frac{l}{d}$ свобод. мест

$$\Phi \sim c L d^2 \quad \rho = (1 - \Phi)^{L/d} \quad - \text{вероятн. того, что все } L/d \text{ квадр. в ряду свободны}$$



$$\rho \sim 1 - \frac{L}{d} \Phi$$

При $\frac{L}{d} \Phi \sim 1$ свобод. мест нет

$\Phi c \sim \frac{d}{L}$ - критич. доля сферитов, когда возник упорядок

$\Phi c \ll \frac{d}{L}$ 1, упорядок возникает при малых концентрациях.

Перекрытие сфер, если вокруг сферитов - при

$$c L^3 \sim 1 \quad \Phi^* \sim c L d^2 \sim (d/L)^2 \ll d/L$$

Упорядок. провек при сильно перенутом. стержневых
(расбор-волнуобразующий)

Длинные волны свет имеют длину $\lambda \gg d$.

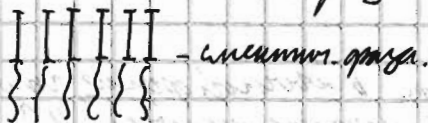
Если $\lambda \gg d$, то упоряд. System (маршрут ~ совокупности световых стержней длиной λ , волновых \sim маршрутов). Тогда маршрутное соед. в расчете неучесть, можно заменить $\lambda \rightarrow d$.

$\rho_c \sim \frac{d}{\lambda}$ - при этом концы провек становятся оптимальными упорядочение.

Примеры - D K K, d - справа полупериодов...

Если упоряд. хиральные объекты, то напр. будет которого провек упорядок - спираль. Такое упорядок - холестерическое.

Смектическая фаза - молекулы ориентируются в слое



Стат. фаза полукристаллов

Полукристаллы с зарядом звеньев и противоположными

Заряд звеньев сильно возмущает из-за гомополярности.

Внешний электрический нейтр. \Rightarrow всегда есть противополож. их наличием часто стр. линии с. в. полукри.

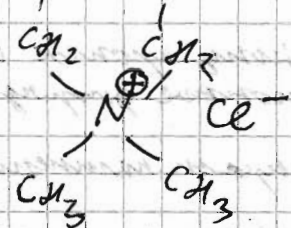
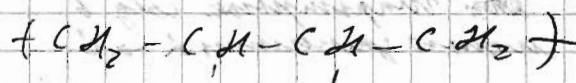
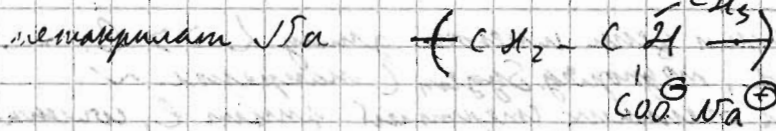
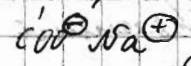
Полукристаллы - шлюзоворот (Большая доля звеньев заряд, доминирует над зарядом) и слабозаряд (кул. и ван-дер-Ваальс. связи конкурируют, может превратиться к аморфности)

Пример Дебая - Хюккеля: $V(r_{ij}) = \frac{e^2}{\epsilon r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{\Gamma_D}}$

$\Gamma_D = \left(\frac{\epsilon k T}{4\pi n e^2} \right)^{1/2}$ - радиус Дебая - Хюккеля

n - концентрация ионов в р-ре, ϵ - диэл. протв.

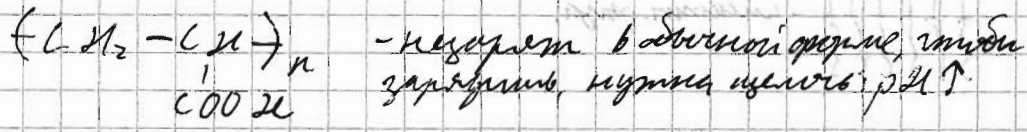
сиринат Na $+ (CH_2 - CH) +$ пометилон



полиакрилат,
глицер. в воде

квадруплетиметиламмоний ион

Слабым образом полимер полу. напр. при ионизации.
(независит звенья - акрилатид), и при наличии
слабодиссоц. групп



другой пример - полиметакрилатовая кислота

Выведем закон булми зарядов в эманср. среде.

Закон справедлив для плазмы или раствора ионов

C_i - конц. иона с валентн. Z_i , его заряд: $Z_i e$
($Z_i > 0$ - катион, $Z_i < 0$ - анион)

Рассе заряд $+e$ в начале коорд.



$\rho(r)$ - распр. потенциал

Для точечн. заряда $Q = \frac{e}{\epsilon r}$

$$\Delta \varphi = - \frac{4\pi \rho}{\epsilon} = - \frac{4\pi}{\epsilon} (e \delta(\vec{r}) + \sum_i z_i e z_i \delta c_i)$$

δc_i - притяжение ионы для зарядов сорта i оттого
средн. конц.

уравн Гольдмана: $\delta c_i(r) = c_i \left(e^{-\frac{e z_i \phi}{kT}} - 1 \right)$
средн конц.

уравн Пуассона - Гольдмана:

$$\Delta \phi = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \left(e \delta(r) + e \sum_i z_i \bar{c}_i \left(e^{-\frac{e z_i \phi}{kT}} - 1 \right) \right)$$

уравн нелинейно. Приближен Дебая-Хюккеля:
считает конц. экв. малыми

$$\Delta \phi = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \left(\delta(r) - \frac{e}{kT} \left(\sum_i z_i^2 \bar{c}_i \right) \phi \right)$$

$$\Delta \phi = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \delta(r) - \frac{1}{\Gamma_D^2} \phi$$

$$\Gamma_D^2 = \frac{4\pi e^2 \sum_i z_i^2 \bar{c}_i}{\epsilon kT}$$

Для реш. восп. Фурье-преобр.

$$\phi_k = \int \phi(r) e^{ikr} dr$$

$$-k^2 \phi_k = -\frac{4\pi e}{\epsilon} + \frac{1}{\Gamma_D^2} \phi_k$$

$$\phi_k = \frac{4\pi e / \epsilon}{k^2 + 1/\Gamma_D^2}$$

Обратное преобр. Фурье:

$$\phi(r) = \frac{e}{\epsilon r} \exp(-r/\Gamma_D)$$

Форм. справ. при слабых эк. взаим. (это взаим. < метр. экв. кТ)

По справ. метр. r можно получить след. слом:

1) Возникн много зон парам. (или почти зар. конц. сам, $\rho \ll$

2) Кон. взаим. не слаба, а как правило, приближен Дебая-Хюккеля не применимо

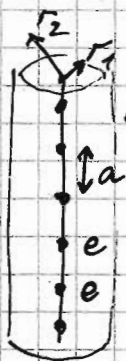
3) Экранировка - не только посылы противоположны, но и заряды на поверхности, нужно учесть экранировку по всей цепи.

4) слабозаряд посыл. : нужно учитывать посыл. и усл. заряды.

Идеи решения проблемы:

- 1) посылы противоположны
- 2) з.ч. перимет. д.г.а
- 3) экранир. цепочек объектами
- 4) тропин. экранир. противоположно

Конденсация противоположно



• противоположно

Находим свободные противоположно
сигнал макс. в узлах r_1 и r_2

Вспирини - в границах ступорини

$$\Delta F_1 \sim kTSS \sim kT \epsilon n \frac{V_2}{V_1} \sim kT \epsilon n \frac{r_2}{r_1}$$

Тророрини - в меру усл. заряды.

$$\Delta F_2 \text{ как } \Delta \varphi \sim -e \frac{\rho}{\epsilon} \epsilon n \frac{r_2}{r_1} \sim -\frac{e^2}{\alpha \epsilon} \epsilon n \frac{r_2}{r_1}$$

ρ - мин. плотн. заряды

$$\text{Введем параметр } u = \frac{e^2}{\epsilon \alpha kT}$$

Если $u < 1$, то противоположно возможно уйти на ∞ ,

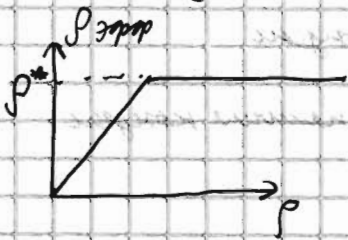
Если $u > 1$, то $\Delta F_2 > \Delta F_1$, то противоположно
сдвигается на цепь - тогда есть явление конденсации.

Перед мером 2, 3... заряды. Если была конденсация, то
заряд миним. будет посыл. уменьши.

пока $\frac{\rho e}{\epsilon kT} > 1$ конденсация будет продолжат.

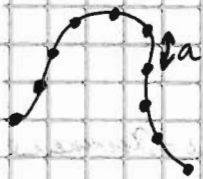
$$u_{\text{eff}} = \frac{\rho_{\text{eff}} l}{\epsilon k T} = 1$$

- в этом случае конденс. пренебрежимо



$$\rho^* = \frac{\epsilon k T}{e} - \text{предельный заряд полярности.}$$

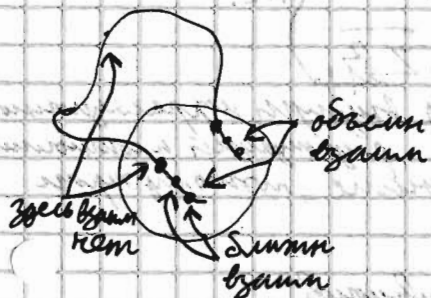
Электростатическая перпендикулярная граница



$a \ll \Gamma_D \ll l$ - радиус кривизны

$$l = l_0 + l_e$$

Можно разделить вклад от зарядов движущих носителей и зарядов, движущих из-за конформ. деформ. (Еще $\Gamma_D \ll l$).



1977 Огайк, Укочник, Фуксман
радиус кривизны

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} b \int \bar{\rho}^2(s) ds$$

$$\bar{\rho}^2 = \partial^2 \Gamma / \partial s^2$$

измен. в д.ж.пер. (форма из мех. сплош. среды)

$$\rho \sim \varphi / l \quad \Delta \mathcal{F} \sim \frac{1}{2} b \varphi^2 / l$$

$$\Delta \mathcal{F} / l \sim \nu_0 \sim k T \varphi^{-1}$$

$$l_0 = b / k T$$

b - модуль упругости стержня

Путь измерения меньше зареза.

когда $b \rightarrow b' > b$, $l = l_0 + l_e$,

тогда в первом l_0 необход. добавлять кинет. энерг. \mathcal{F} при вязкости.

При $\epsilon \gg \Gamma_D$:

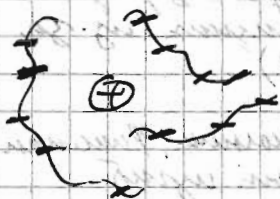
$$\epsilon = \begin{cases} \frac{e^2}{\epsilon T a^2}, & u < 1 \quad \text{нет конденс} \\ \frac{\Gamma_D^2}{a}, & u > 1 \quad \text{вызван наличием конденс} \end{cases}$$

$$\epsilon = \frac{\Gamma_D^2}{a} = \Gamma_D \frac{\Gamma_D}{a} \gg \Gamma_D$$

Увелич. нечетности при ост. Z_{eff} намного больше, чем радиусе действующ. кр. сис.

Экстр. нечетности обусловлены.

Для точности зарядов мы получим форму Дебая-Хюккеля



Если этот заряд вынесен в вакуум, то экр. меньше:

$$\Gamma_D = \left(\frac{\epsilon T}{e^2 c Z_{eff}^2} \right)^{1/2}$$

Z_{eff} - заряд в вакууме коррелирующего радиуса функционирования ионности

Прямая экр. меньше без зарядов меньше, поэтому экр. меньше

Прямая экр. противоположна

Одной из следствий - это наиболее набухание полимеров.

Ввод термин основной вклад - не кр. валин, а максимальная экр. (в целом)

Эффект микрофазного расслабления в целом

При введении цепи ионных элементов обусловлено набуханием, это фазы ионности в экстронии.

В этом случае нечетности экр. образуют микр. между ними - экр. с полимером и зарядом (50)

Такие образцы получали вытормош в эмер. Взаимн звенев и не получали пропитки в гранул эмеромин.

Перед началом проих микрографу расе весеи, затем при дальнейшей утруднении, расе обратиле проихотити комале.

Эксп.: цель полимеризации при $T = -10^\circ$ такой цель термочувств.: при $T = T_{\text{ном}}$ вода - хорош расеи, при $T \uparrow$ вода стала плох расеи, проих комале. Микрографу расеи наблюдали с помощью малодунов. микрогр. расе.

Вода была тяжелой, тогда микрогр не расеи на р. деформирале.

Для получения на конечных балл. ветвях, что показывали наличие ~~то~~ микрографу расеи

Пик на балл имел q^2 указ на наличие периодичности
и периодом $X = 2\pi/q^2$