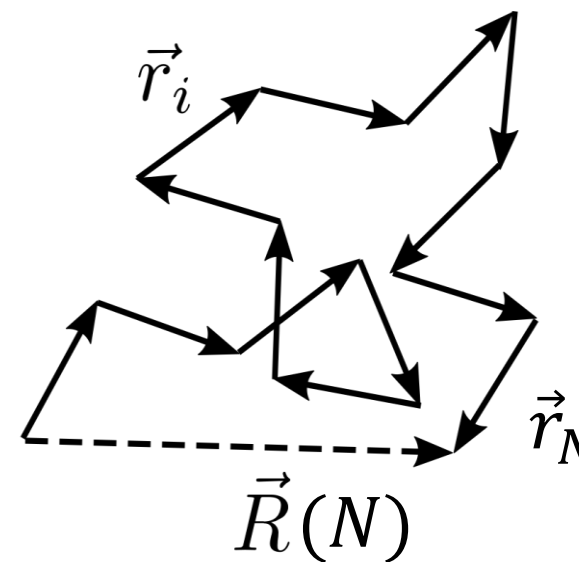
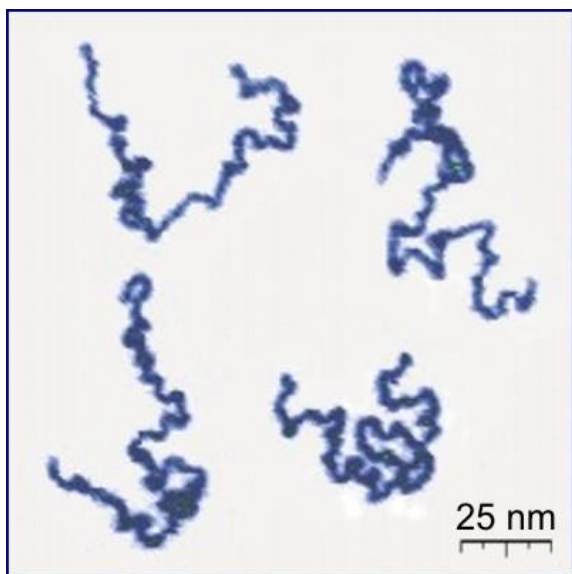


А.В.Чертович

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?

Что такое резина и кто ее изобрел?

Кто и в каком году ввел понятие строения полимеров?

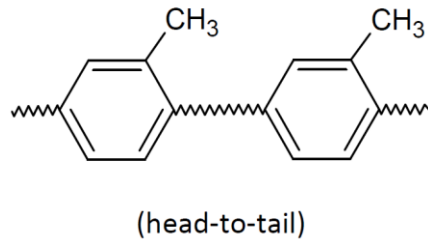
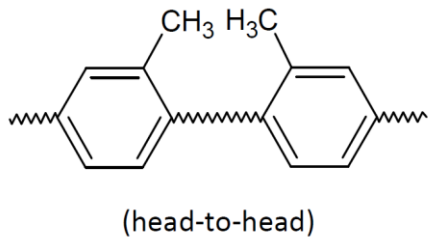
Кто основоположник физики полимеров в мире? В СССР?

Задача: 2 молекулы длиной 10 + 1 молекула длиной 20, посчитать  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $D$

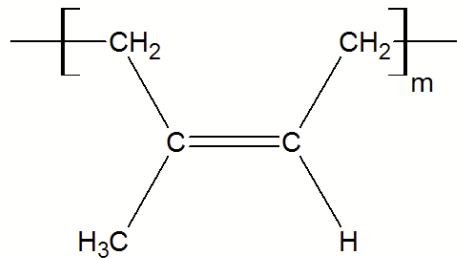
# Добавление к предыдущей лекции: изомерия.

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

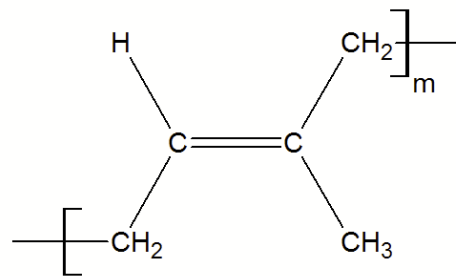
1. Изомерия последовательности.  
«голова-голова» vs. «голова-хвост».



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

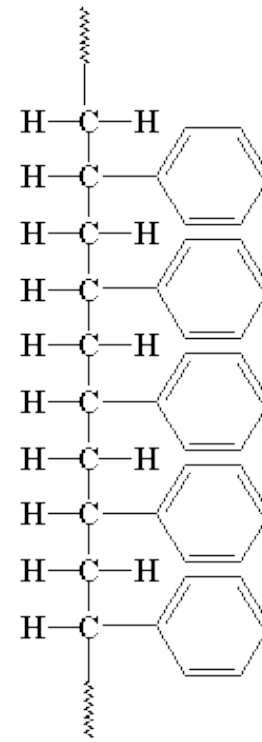


cis-1,4-polyisoprene

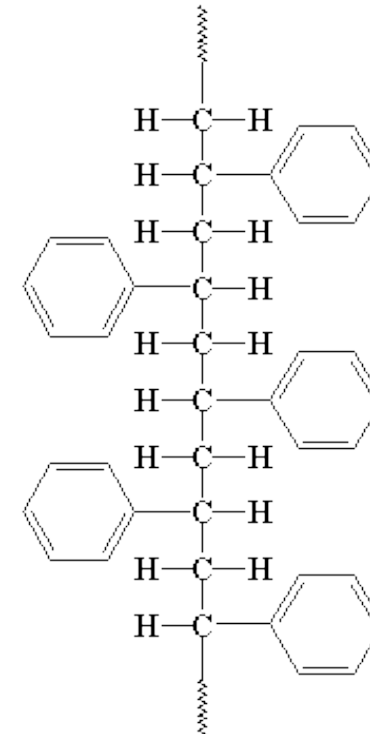


trans-1,4-polyisoprene

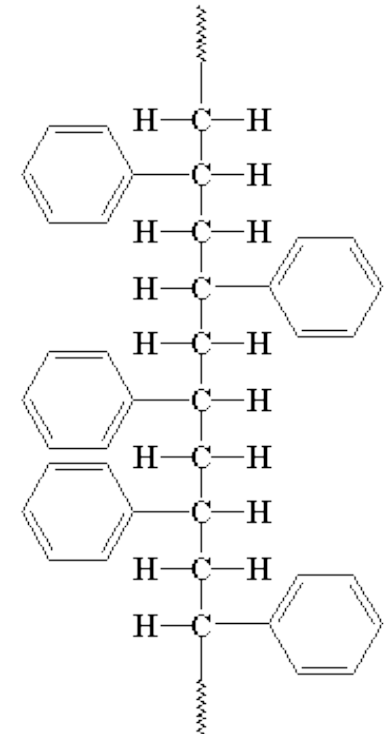
3. Стереосомерия = тактичность.  
tacticity: «изо» vs. «синдио» vs. «атактичный»



Isotactic



Syndiotactic



Atactic  
3

# Добавление к предыдущей лекции: Клубок? Глобула? Конформация?

глобула



клубок



набухший клубок



конформации



Похоже на глобулу?

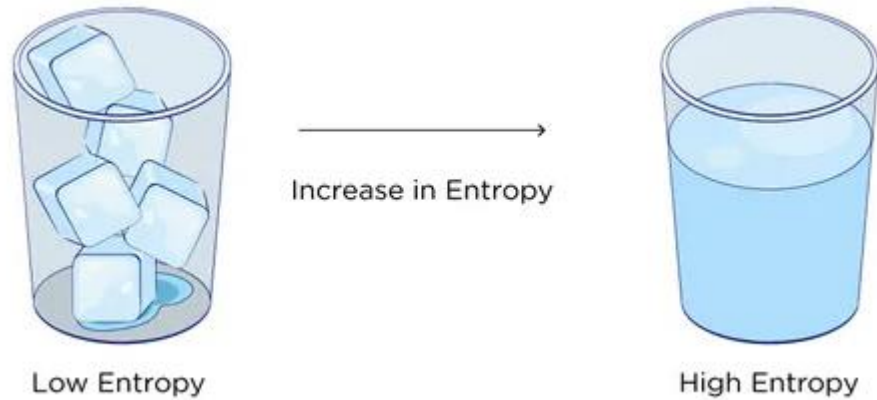


Похоже на клубок?

# Что нужно, чтобы построить статистическую физику макромолекул?

Начала термодинамики:

1. Законы сохранения.
2. Энтропия.



Термодинамическое определение энтропии:

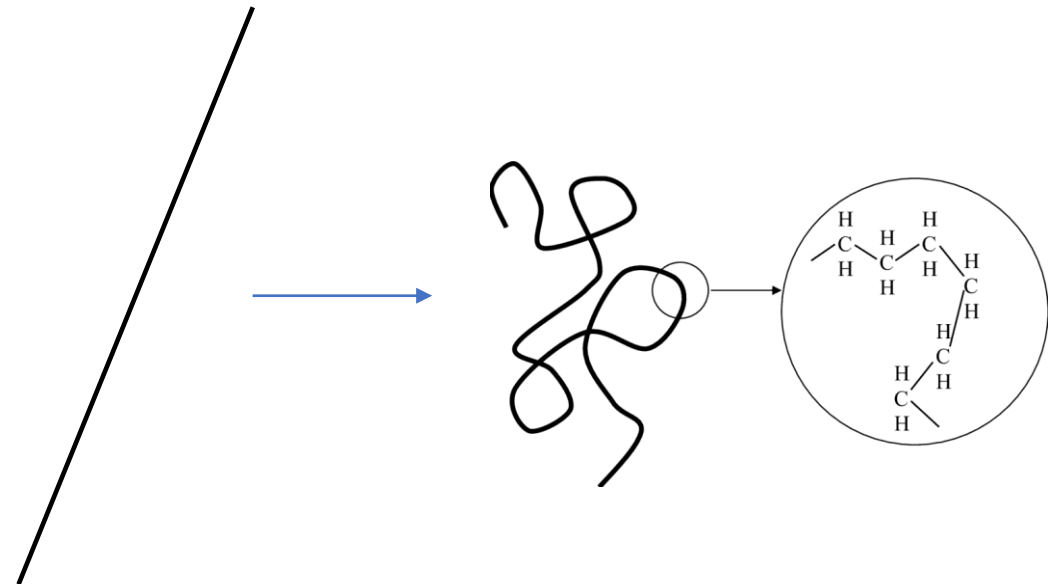
$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Статистическое определение энтропии:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$$

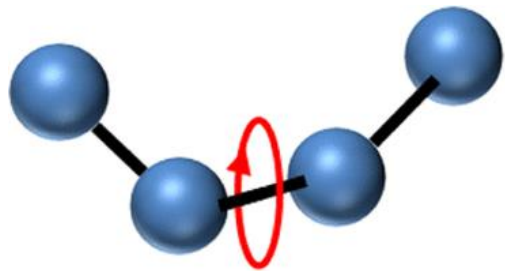
Полимерная специфика:

1. Цепочки длинные.
2. Цепочки гибкие.

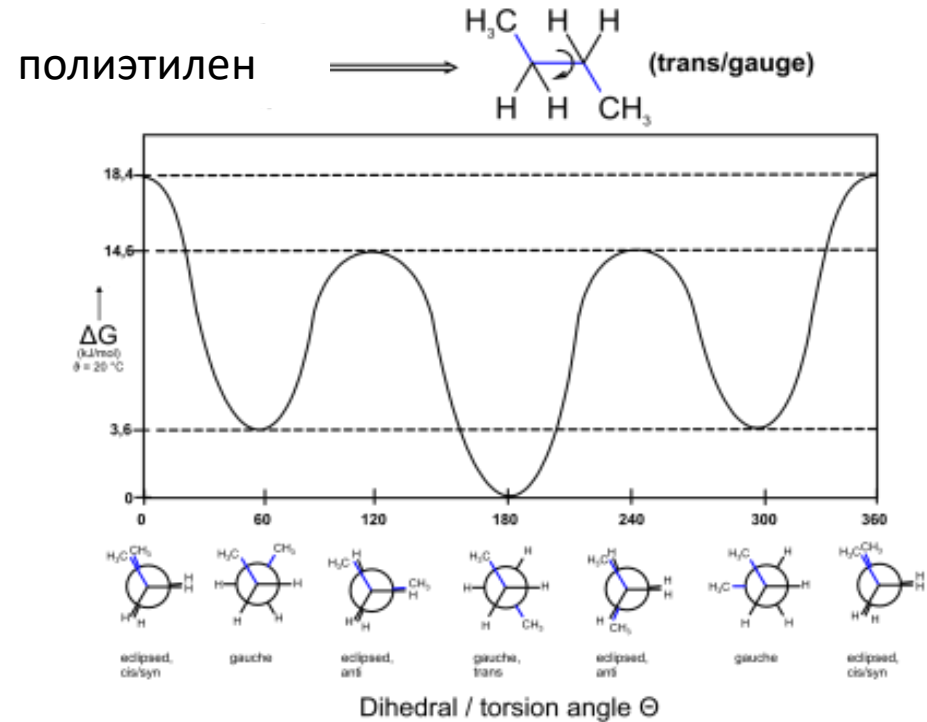
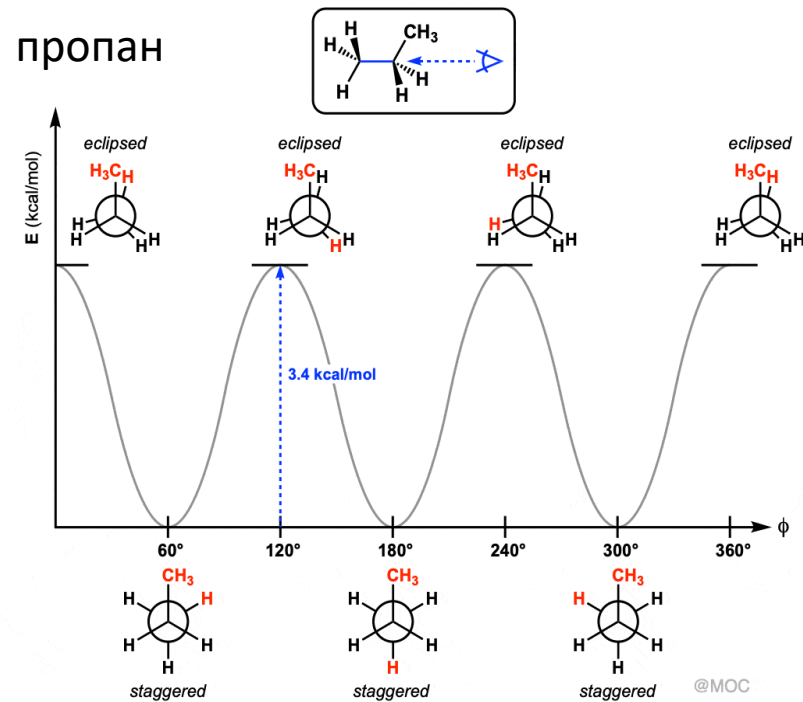


# Механизмы гибкости полимерной цепи

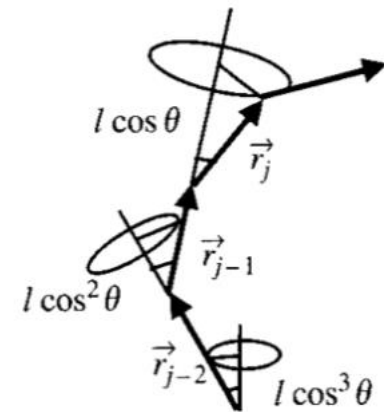
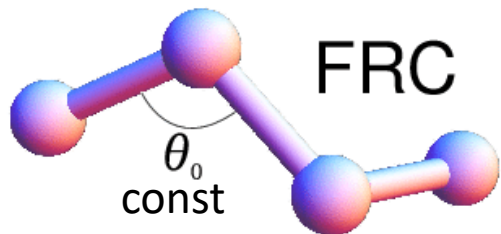
## 1. Поворотно-изомерный



Наиболее реалистичная модель.

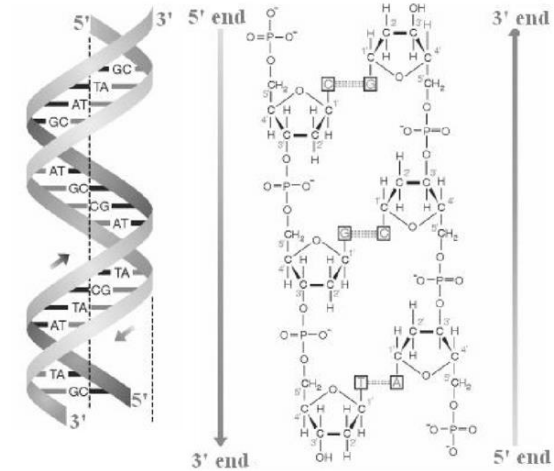
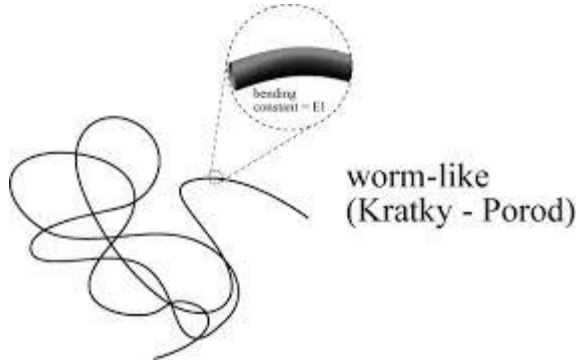


1.1. С фиксированным валентным углом – самая распространенная разновидность (Freely-Rotating Chain)



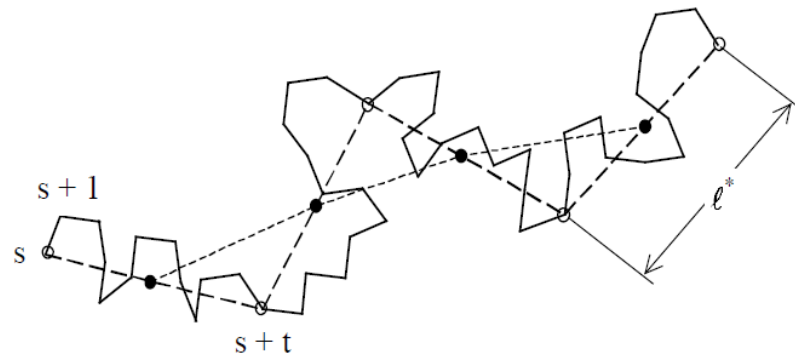
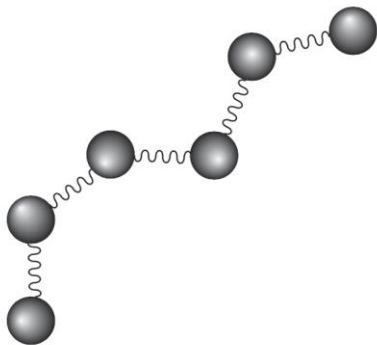
# Механизмы гибкости полимерной цепи

2. **Персистентный** (Persistent)  
= червеобразный



Наиболее универсальный, работает в том числе для двойной спирали ДНК.

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



Наиболее простой, хорошо описывается теоретически.

# Идеальная полимерная цепь.

Рассмотрим только сам факт последовательного соединения звеньев друг с другом.

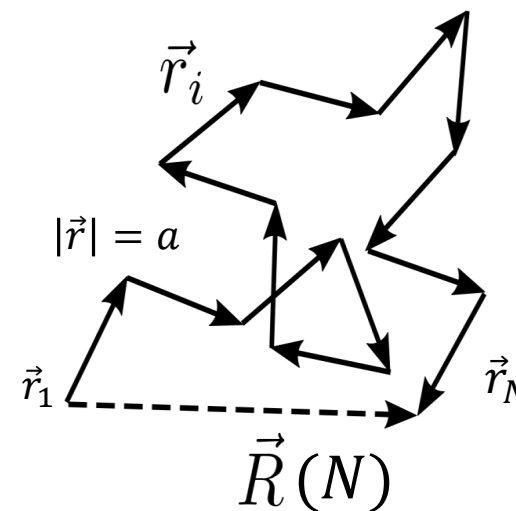
Аналог модели идеального газа: мономерные звенья не взаимодействуют друг с другом, не имеют исключенного объема, «шарнирный» механизм гибкости.

Каков типичный размер  $R$  такой модельной цепи?

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

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle = \sum_{i=1, i=j}^N \langle \vec{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq N} \sum_{i \neq j} \langle \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle = Na^2$$

0



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

Характерный размер цепи гораздо меньше ее контурной длины!



## Сегмент Куна и персистентная длина

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

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

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

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

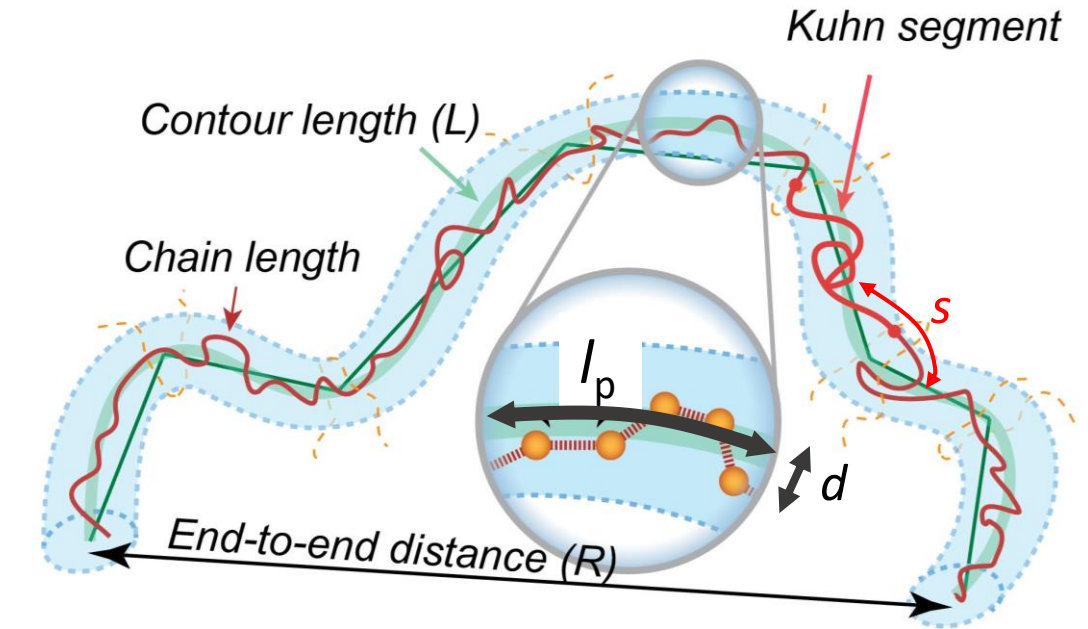
Персистентная длина – ясный физический смысл, сегмент Куна – удобная модельная характеристика.

## Гибкие и жесткие полимеры

**Гибкие полимеры:  $l \sim d$**

Полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид:

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



$l_p$  = persistence length

$s$  = distance along the chain

Свойство мультипликативности:

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

**Жесткие полимеры:  $l \gg d$**

Полиимиды, полисульфоны, ДНК (двойная спираль):

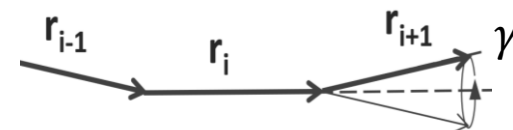
$$l \approx 20 \div 100 \text{ нм}, \quad \frac{l}{d} \approx 100 \div 500$$

# Альтернативные способы расчета размера клубка без взаимодействий.

1. Для модели с фиксированными валентными углами.

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

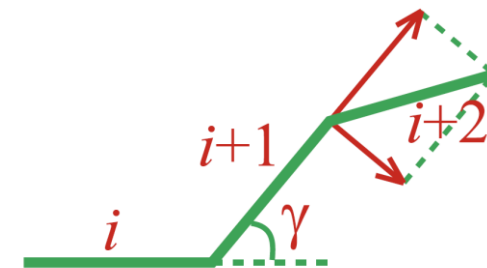
$\uparrow$   $Na^2$                        $\uparrow$   $\neq 0$



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

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

$\uparrow$   
 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.

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

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

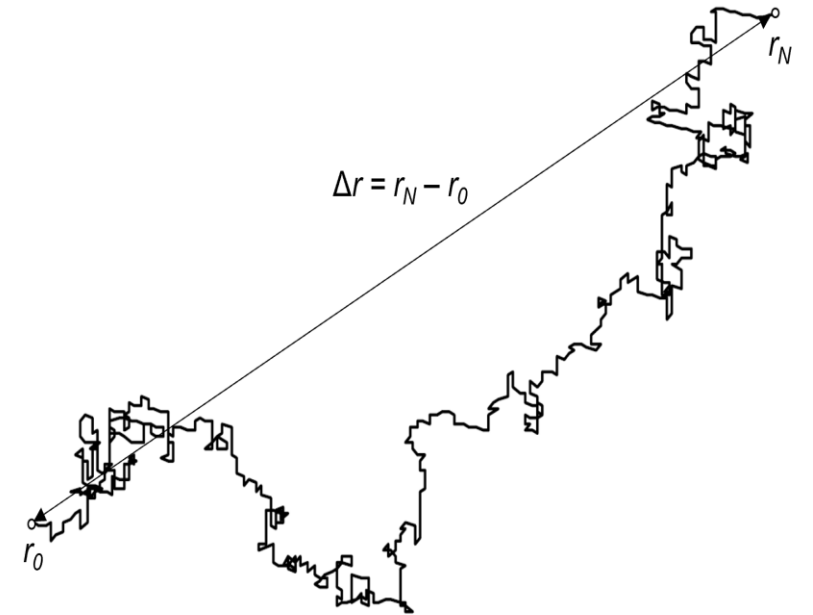
$$R_N = R_{N-1} + r_N$$

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

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

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

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



## 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.

### Центральная предельная теорема:

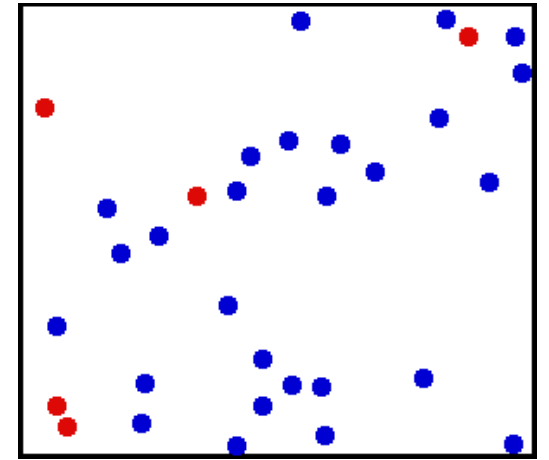
сумма независимых одинаково распределённых случайных величин имеет распределение, близкое к нормальному = распределение Гаусса.

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

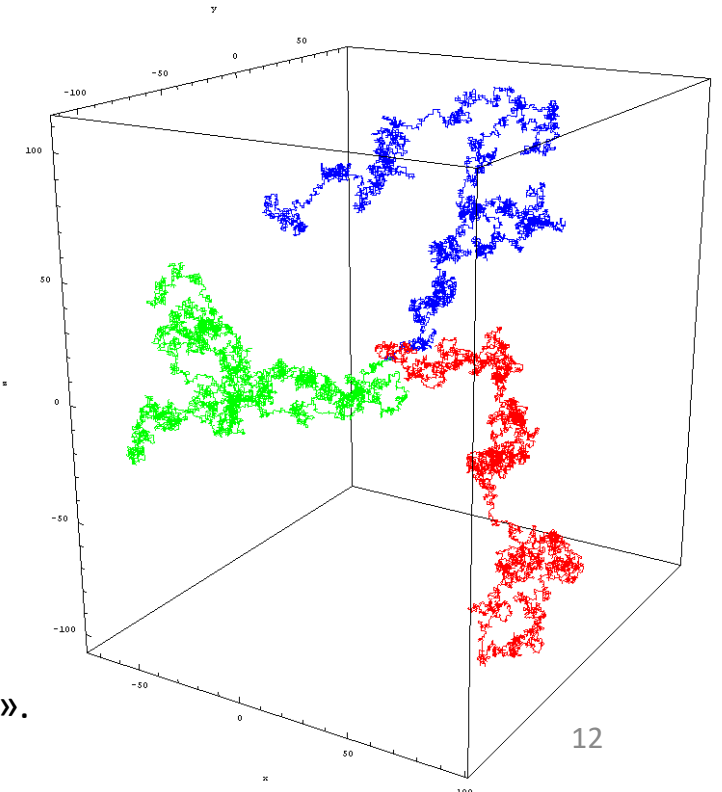
$\mu$  – математическое ожидание  
 $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение  
 $\sigma^2$  – дисперсия

траектория случайного блуждания = конформация идеальной цепи

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



Random walk – случайное блуждание



# 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.

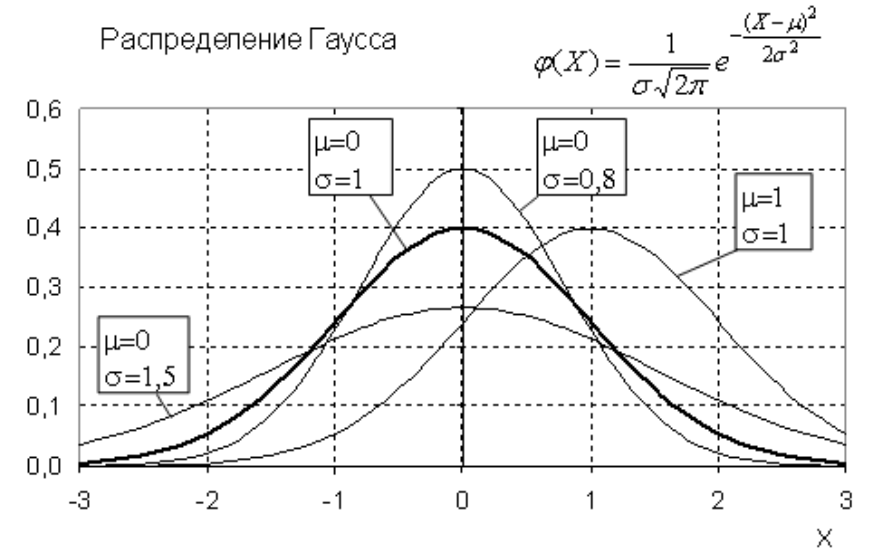
Вероятность цепочки длиной  $N$  иметь расстояние между концами  $R$ :

$$P_N(R) = \left( \frac{2\pi N a^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3R^2}{2Na^2} \right)$$

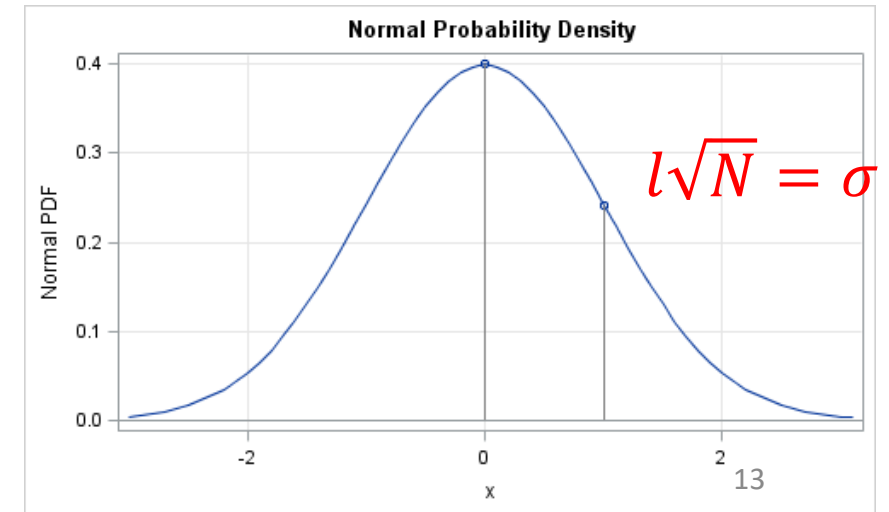
$\swarrow$  3D  
 $\nwarrow$   $\sigma^2$

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.  
 $n \rightarrow \infty$  – Нормальное (Гауссово) распределение



# Радиус инерции, объемная плотность идеального клубка

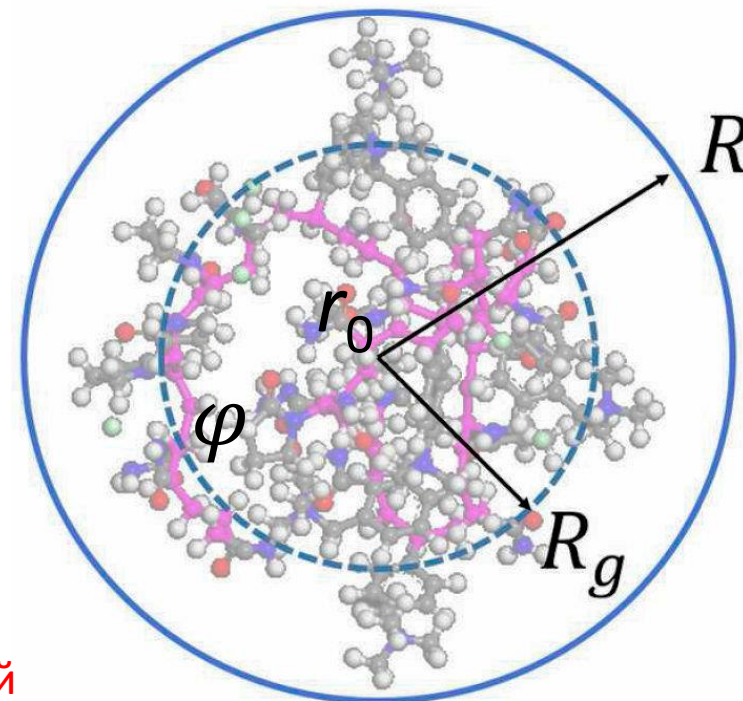
$$\bar{r}_0 = \frac{1}{N} \sum_i^N \bar{r}_i \quad R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (\bar{r}_i - \bar{r}_0)^2 \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle = \frac{Nl}{6}$$

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

Объемная доля, определяет интенсивность рассеяния/поглощения

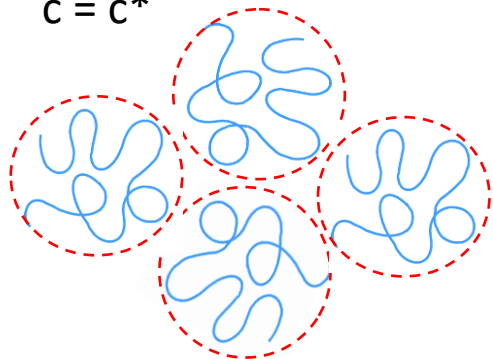
$$\rho = \varphi = \frac{N}{V} = \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3} \sim \frac{N}{\sqrt{N}^3} = N^{-\frac{1}{2}} \ll 1$$

Радиус корреляции флуктуаций  
совпадает с размером клубка



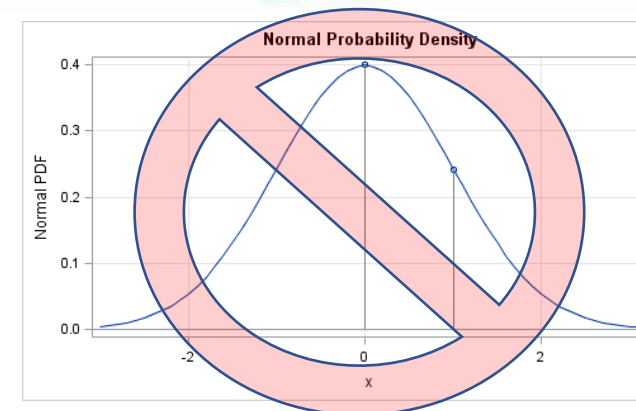
Концентрация перекрывания = объемной доли внутри клубка

$$c = c^*$$



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

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



Внутри клубка нет сгустка в центре!

# Энтропия, свободная энергия, энтропийная упругость

Gay-Lussac combined  
Boyle ideal  
Charles Avogadro

$$\frac{PV}{TN} = k_B$$

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

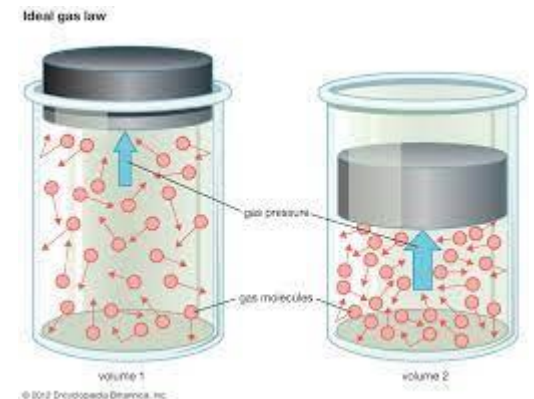
При равновесии свободная энергия минимальна.

Идеальный газ – аналог идеальной цепи в мире низкомолекулярных веществ

Для идеального газа:  $PV = Nk_B T$ ,

энтропийная упругость газа под поршнем:  $f = \frac{P\Delta V}{\Delta x} = \frac{k_B T \Delta \ln V^N}{\Delta x}$

Энтропийная упругость растет с ростом температуры.



# Упругость одиночной полимерной цепи

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

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

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

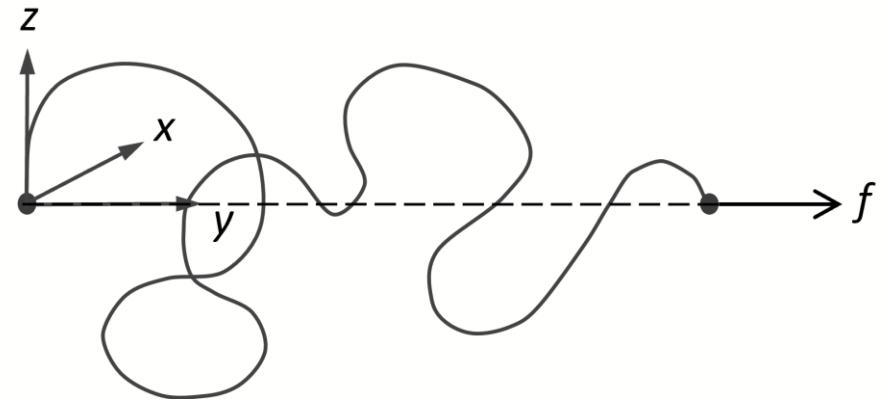
$$f = -T \frac{\partial S}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$$

$\ll 1$  при  $N \gg 1$   
 $\sim T$

Коэффициент упругости

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

Быстро растет по мере роста  $R$   
 Падает по мере увеличения  $N$



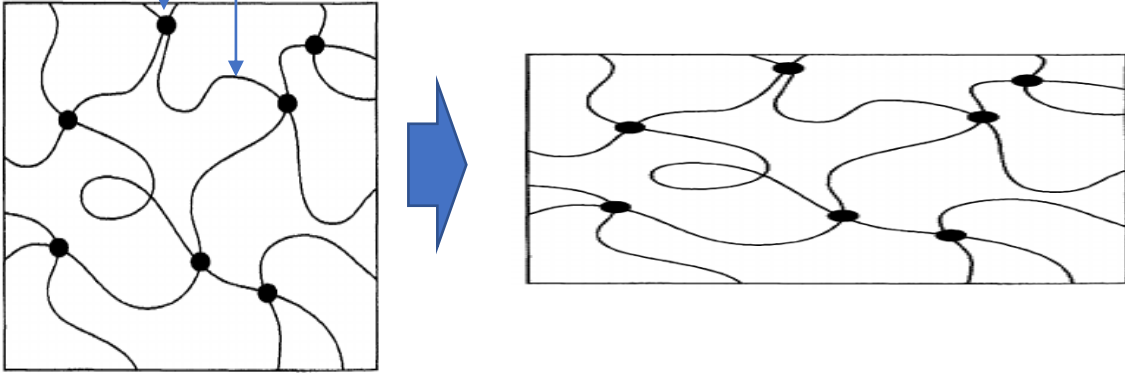
Полимерные клубки очень чувствительны к внешним воздействиям.



# Упругость полимерной сетки = резины

$V$  – общий объем образца

$\nu$  – число субцепей  $\approx$  число сшивок в единице объема  
 Субцепь из  $N$  звеньев



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

Усреднили по всем субцепям и умножили на  $\nu V$ :

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

Не зависит от  $N$  и  $a$

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

+ предположение афинности: все субцепи деформируются пропорционально всему образцу.

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k_B \frac{3}{2Na^2} [(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2)] \\ &= -k_B \frac{3}{2Na^2} [(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2] \\ &= -\frac{3k_B \nu V}{2Na^2} [(\lambda_x^2 - 1)\langle R_{0x}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1)\langle R_{0y}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1)\langle R_{0z}^2 \rangle] \\ &= \frac{Na^2}{3} \end{aligned}$$

# Одноосная деформация

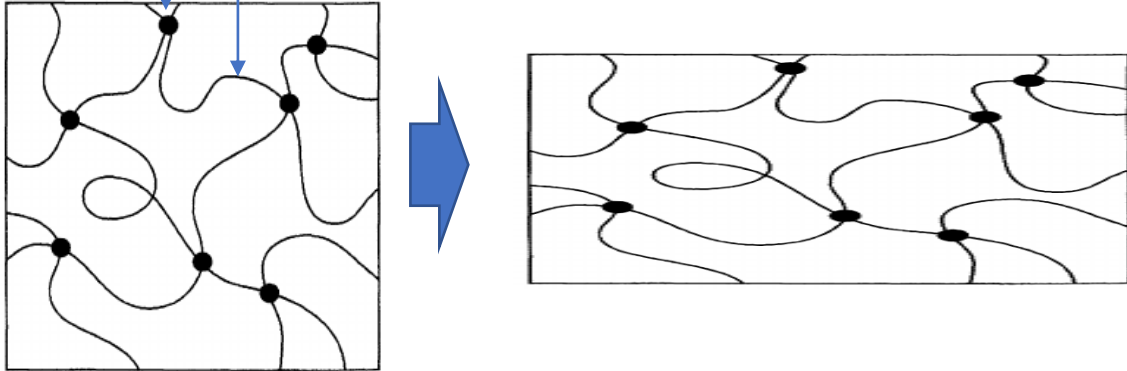
+ сохранение объема (коэф. Пуассона  $\nu = 1.0$ )

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

$V$  – общий объем образца

$\nu$  – число субцепей  $\approx$  число сшивок в единице объема

Субцепь из  $N$  звеньев



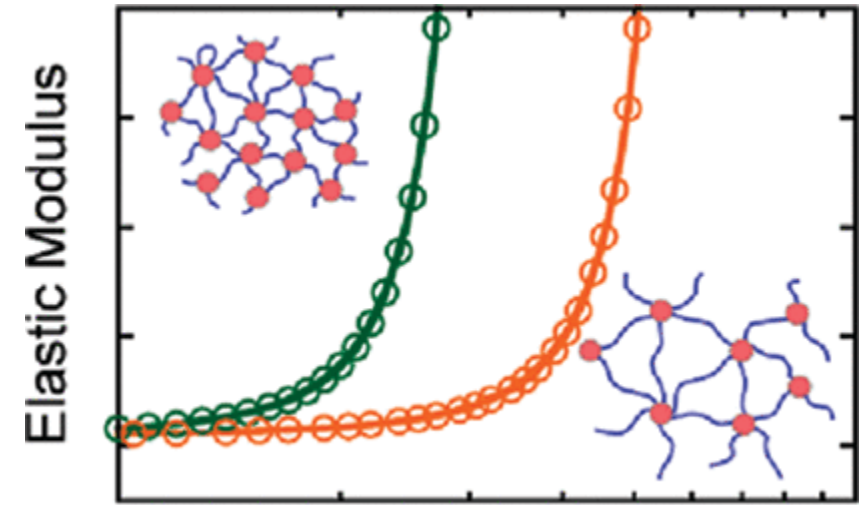
$$\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

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

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

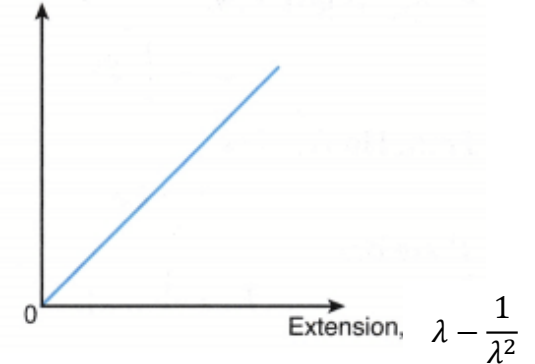
Нелинейная упругость, зависит только от количества сшивок в сетке.  
В отличие от классических твердых тел, упругость растет от температуры.

**Высокоэластичность – самое «нетрадиционное» свойство полимерных материалов.**



Strain

Force,  $F/N$

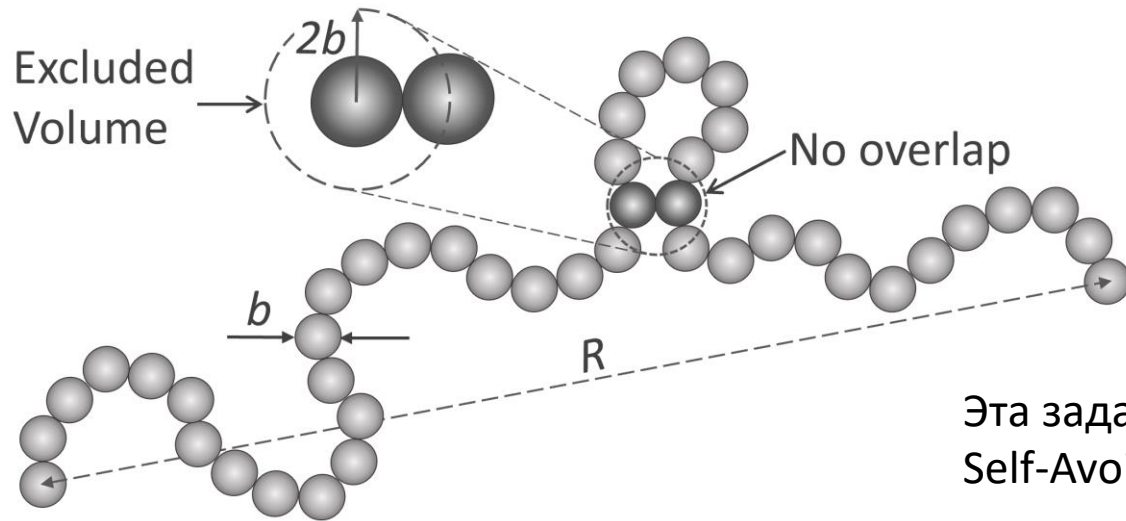


Контрольные вопросы по лекции:

1. Какие бывают механизмы гибкости полимеров?
2. Что такое идеальная полимерная цепь? Каков ее размер?
3. Что такое сегмент Куна? Персистентная длина?
4. Какая вероятность цепочки длиной  $N$  иметь расстояние между концами  $R$ ?
5. Чему равна объемная доля 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».

**Globule**



**Ideal Chain (Gaussian)**



**Swollen Chain (SAW)**

