



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



ФОНД  
ВОЛЬНОЕ ДЕЛО

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

ТАММ  
МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

—  
ФИЗФАК МГУ

—  
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
СТУДЕНТКУ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
**СЛЕПЦОВУ ЮЛИЮ ВАСИЛЬЕВНУ**



## Содержание

<b>Лекция 1 ВВЕДЕНИЕ В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ</b>	<b>5</b>
Что такое полимер	5
Механизмы гибкости	7
<b>Лекция 2 ВВЕДЕНИЕ В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ</b>	<b>9</b>
Самоподобие и скейлинговые свойства полимеров	9
Типы полимерных молекул	10
История физики полимеров	12
<b>Лекция 3 ИДЕАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ</b>	<b>14</b>
Свободно-сочлененная цепь	14
Цепь с фиксированным валентным углом	15
<b>Лекция 4 ИДЕАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ</b>	<b>17</b>
Персистентная длина и длина куновского сегмента	17
Жесткие и гибкие цепи	19
<b>Лекция 5 ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК</b>	<b>21</b>
Молекулярная природа высокоэластичности	21
Упругость одиночной цепи	22
Теорема Флори	24
<b>Лекция 6 ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК</b>	<b>25</b>
Упругость полимерной сетки	25
Одноосное растяжение	25
<b>Лекция 7 НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ОДИНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ГЕЛЕЙ</b>	<b>28</b>
Набухание и коллапс полимерных гелей	28
Модели для изучения объемных взаимодействий	29
<b>Лекция 8 НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ОДИНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ГЕЛЕЙ</b>	<b>31</b>
Понятие $\Theta$ -температуры	31
Эффект исключенного объема	32
Набухание полимерных гелей	33
<b>Лекция 9 НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ОДИНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ГЕЛЕЙ</b>	<b>35</b>

---

Переход клубок-глобула	35
Выводы	37
<b>Лекция 10 МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕР</b>	<b>40</b>
Осмометрия разбавленных растворов полимеров	40
Упругое рассеяние света	41
<b>Лекция 11 МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕР</b>	<b>45</b>
Форм-фактор	45
Выводы	46
<b>Лекция 12 ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ</b>	<b>47</b>
Полимерные растворы	47
Экранирование объемных взаимодействий	48

## Лекция 1

### ВВЕДЕНИЕ В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ

#### Литература

1. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, “Физика в мире полимеров”, библиотечка “Квант”, Москва, Наука, 1989.
2. A.Yu. Grosberg, A.R. Khokhlov, “Giant molecules: here, there and everywhere”, New York, NY Academic Press, 1997.
3. С.И. Кучанов, А.Р. Хохлов, “Лекции по физической химии полимеров”, Москва, Мир, 2000.
4. П.-Ж. де Жен, “Идеи скейлинга в физике полимеров”, Москва, Мир, 1982.
5. А.А. Тагер, “Физикохимия полимеров”, Москва, Химия, 1978.
6. M. Rubinstein, R. Colby, “Polymer Physics”, Oxford University Press, 2003.

#### Что такое полимер?

**Полимеры** – длинные, чаще всего линейные, цепи, состоящие из большого ( $N \gg 1$ ) числа одинаковых звеньев.

Для синтетических полимеров, как правило,  $N \sim 10^2 - 10^4$  ;

Для ДНК  $N \sim 10^9 - 10^{10}$ .

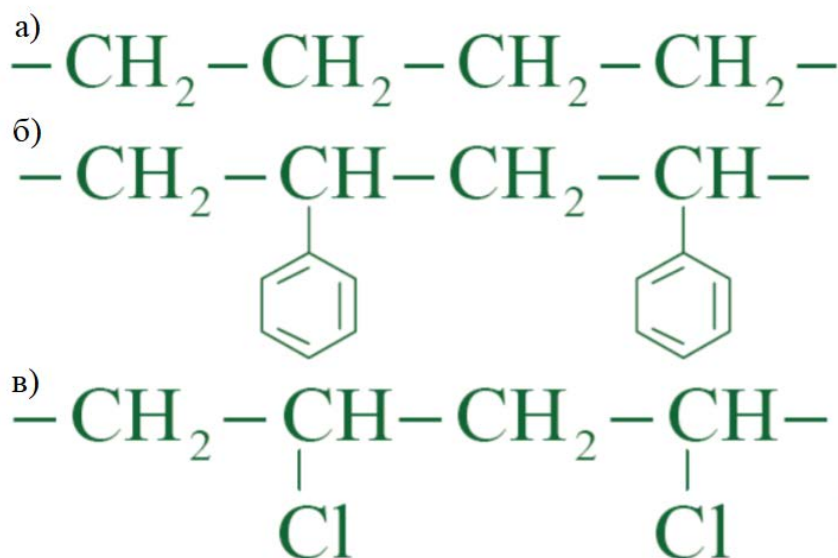


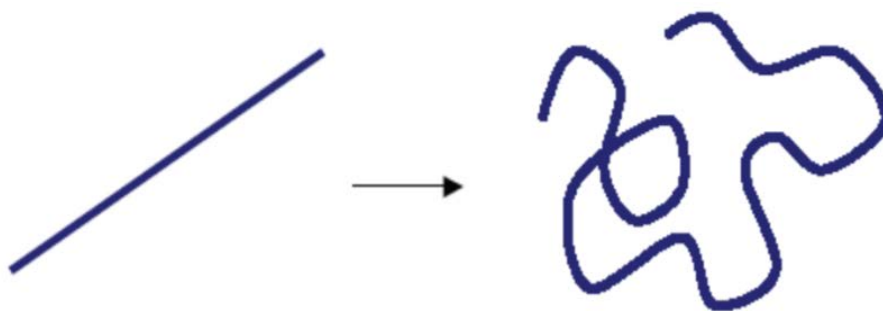
Рис.1 а) Полиэтилен, б) полистирол, в) поливинилхлорид.



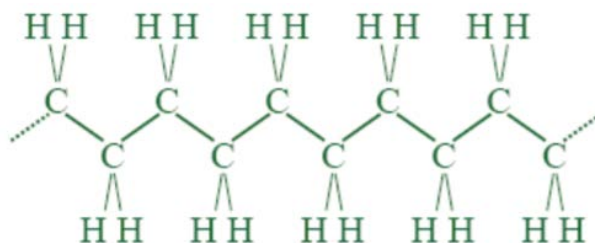
*Рис.2* Электронная фотография бактериальной ДНК, частично выпущенной из нативной клетки (Dictionary of Science and Technology, Christopher Morris, ed., San Diego, CA: Academic Press, 1992).

**Три главных фактора, определяющие физические свойства полимеров:**

1. Число мономерных звеньев в цепи велико: ( $N \gg 1$ ). Наличие большого безразмерно параметра радикально упрощает построение теории.
2. Эти звенья соединены в цепь и не могут поэтому перемещаться в пространстве независимо друг от друга (в отличие от низкомолекулярных газов и жидкостей). Благодаря этому полимерные системы отличаются аномально низкой трансляционной энтропией.
3. Полимерные цепи, как правило, гибкие:



*Рис.3* Гибкая полимерная цепь.



*Рис.4* Конфигурация линейного транс-зигзага.

Конфигурация линейного транс-зигзага, показанная на рис. 4, соответствует минимуму потенциальной энергии полиэтилена. Таким образом, она является равновесной при  $T = 0$ .

Однако, при  $T > 0$  тепловое движение вызывает отклонения от конформации с минимальной энергией. В соответствии с распределением Больцмана, вероятность реализации конформации с энергией  $U$  пропорциональна:

$$p(U) \sim e^{-\frac{U}{kT}} \quad (1)$$

### Механизмы гибкости:

#### ○ Поворотно-изомерный механизм гибкости

В полимерных цепях, состоящих из углеродных молекул, связанных одинарными связями, валентный угол  $\gamma$  практически не флуктуирует (для различных цепей он лежит в пределах  $50^\circ < \gamma < 80^\circ$ ).

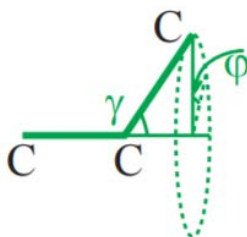


Рис.5 Валентный угол  $\gamma$  и угол внутреннего вращения  $\phi$ .

При этом возможно вращение с фиксированным  $\gamma$  (т.е. изменение угла внутреннего вращения  $\phi$ ). При любом ненулевом значении  $\phi$  цепь изгибается в пространстве, отклоняясь от конформации транс-зигзага.

Изомеры, соответствующие  $\phi = 120, 240$  называются *гош-изомерами* (в противоположность *транс-изомерам* с  $\phi = 0$ ). Гош-изомеры вносят главный вклад в гибкость цепей.

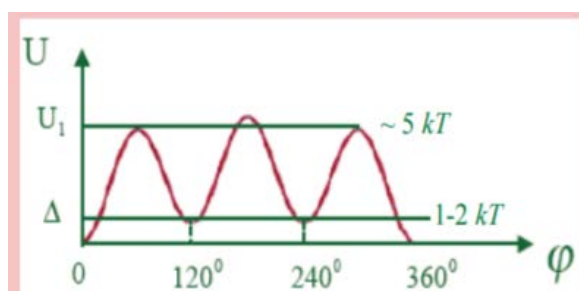


Рис.6 Зависимость энергии  $U$  от угла  $\phi$ .

#### ○ Персистентный механизм гибкости

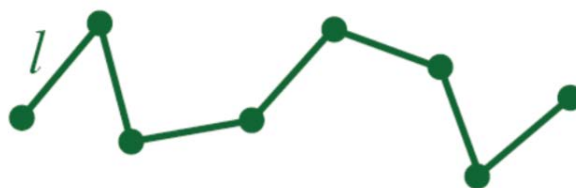
В случае, когда поворотная изомерия невозможна (например, в  $\alpha$ -спиралях белков или в ДНК) гибкость возникает за счет накопления малых тепловых колебаний атомов вокруг их равновесных положений.

Если длина цепи достаточно велика, за счет этих малых колебаний она неизбежно запутывается в клубок (существует лишь одна прямолинейная конформация и огромное множество запутанных).

Такой механизм гибкости называется *персистентным*, присущ всем полимерным телам, но медленно накапливается. По сути, он аналогичен гибкости однородного эластичного цилиндра.

○ *Свободно-сочлененный механизм гибкости*

При этом механизме цепь состоит из прямолинейных участков заданной длины, соединенных между собой. Гибкость сосредоточена в точках сочленения, в которых разрешено свободное вращение. Такой механизм, как правило, не характерен для реальных цепей, но он удобен в качестве модели для теоретических вычислений.



*Рис.7 Шарнир равновероятно повернут куда угодно.*



## Лекция 2

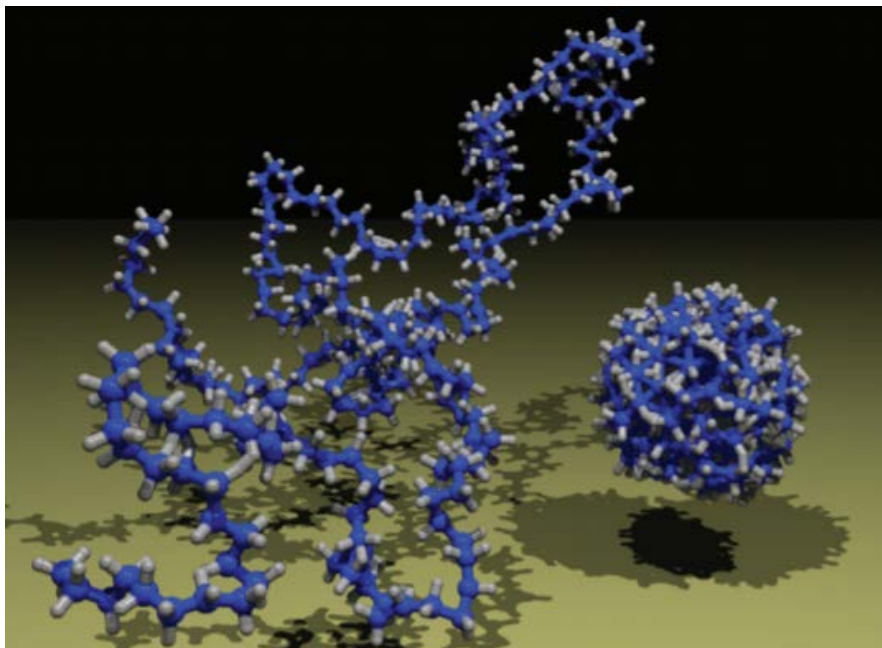
### ВВЕДЕНИЕ В НАУКУ О ПОЛИМЕРАХ

#### *Вид полимерного клубка*

Объемная доля, занятая полимером, очень мала, в клубке очень много “пустых мест”.

Траектория цепи подобна траектории броуновской частицы.

Клубковые конформации полимера могут быть реализованы в разбавленных полимерных растворах, в которых цепи не перекрываются

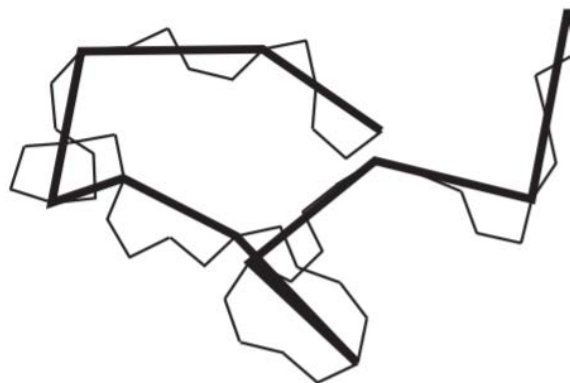


*Рис.8 Полимерный клубок (слева) и полимерная глобула (справа).*

#### Самоподобие и скейлинговые законы в полимерах

На масштабах, существенно превышающих размер мономерного звена, полимерный клубок обладает свойством самоподобия: внешний вид и статистические свойства отдельных частей клубка подобны внешнему виду и статистическим свойствам целого.

Формально самоподобие может быть описано в виде скейлинговых законов: законы, описывающие полимер, должны быть таковы, чтобы при одновременной замене  $N \rightarrow \frac{N}{g}$ ,  $R \rightarrow \frac{R}{f(g)}$  они переходили в себя. При этом можно показать, что  $f(g) = g^\nu$ , где  $\nu$  - некоторое число.



**Рис.9** Свободно-сочлененная цепь из 50 звеньев. Жирные линии соединяют каждое пятое звено (т.е., в данном случае  $g=5$ ).

### Полидисперсность и ММР

В подавляющем большинстве реальных полимерных систем (особенно - синтетических) одновременно присутствуют цепи разной длины. Другими словами, для длины цепи  $N$  и молекулярной массы  $M$  нет какого-то точного фиксированного значения. Вместо этого имеет смысл говорить о распределении вероятности найти в системе цепь заданной массы  $p(M)$ . Такое распределение называется **молекулярно-массовым распределением (ММР)**.

По определению

$$\sum p(M) = 1 \quad (2)$$

$$M_n = \sum M p(M) \quad (3)$$

$$M_w = \sum M^2 p(M) / \sum M p(M) \quad (4)$$

где  $M_n$  и  $M_w$  называются **среднечисловой и средневесовой молекулярными массами**, соответственно,  $\frac{M_w}{M_n} = k$  – параметр полидисперсности.

### Типы полимерных молекул:

1. *Гомополимеры и сополимеры*

**Гомополимеры** - полимеры, в которых все звенья одинаковы.

**Сополимеры** - полимеры, состоящие из разных типов звеньев. Так, белки составлены из 20 аминокислот, ДНК - из 4 остатков нуклеиновых кислот.

Последовательность звеньев в цепи сополимера называют его *первичной структурой*. Различают сополимеры с регулярной и случайной первичной структурой.

## 2. Разветвленные полимеры

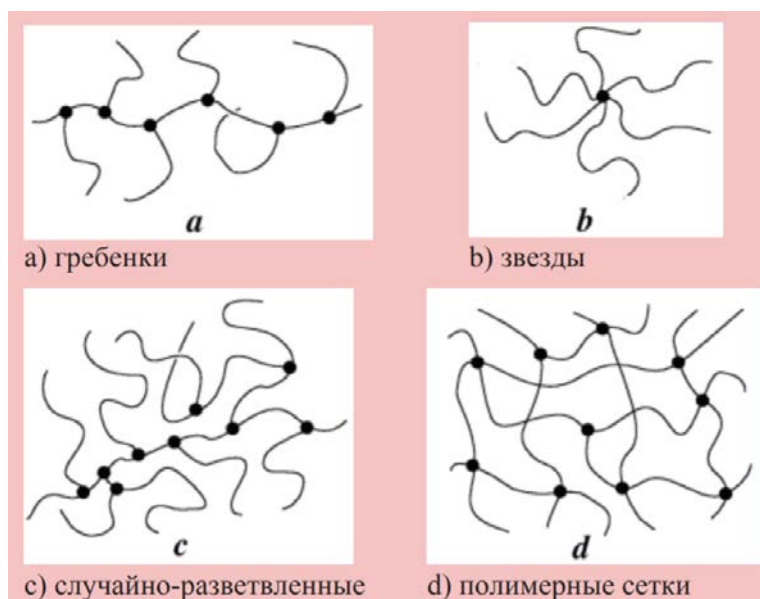


Рис.10 Типы разветвленных полимеров.

## 3. Кольцевые полимеры

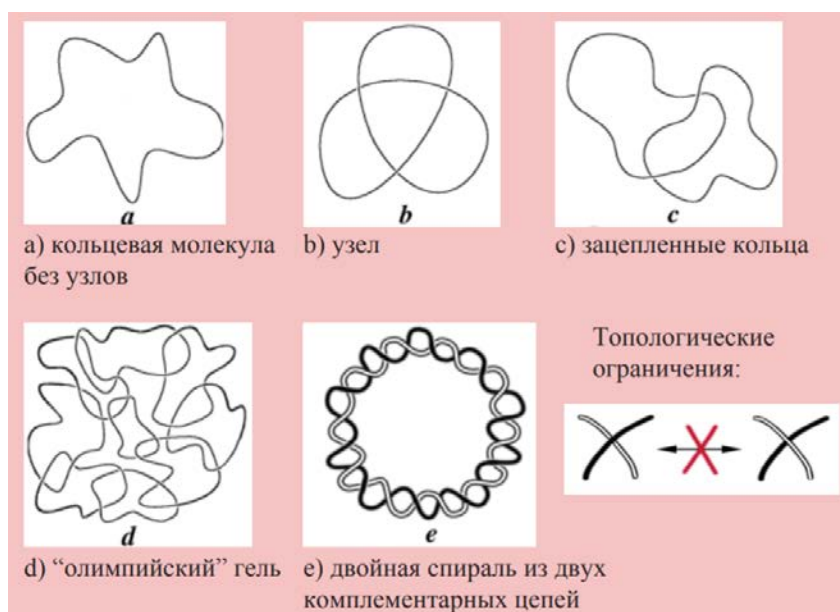


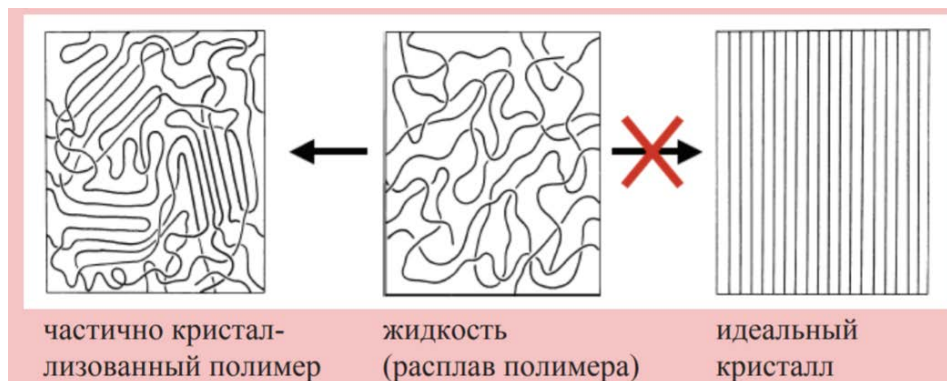
Рис.11 Типы кольцевых полимеров.

### Агрегатные состояния полимеров

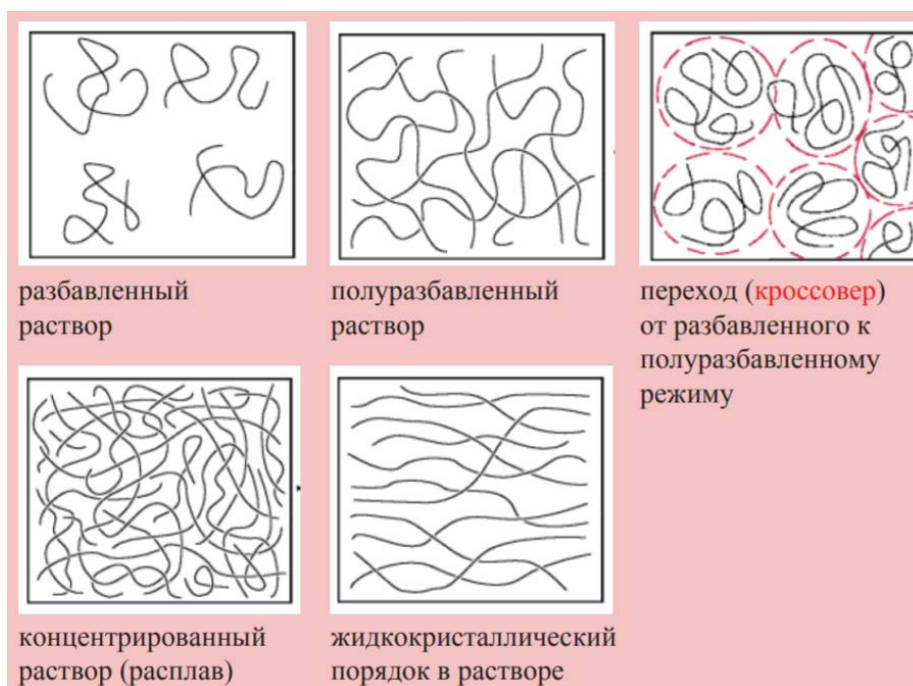
Традиционная классификация агрегатных состояний (газ, жидкость, кристалл) не вполне подходит для полимеров.

Классификация состояний полимеров:

- Частично кристаллическое состояние
- Вязкоупругое состояние (полимерный расплав)
- Высокоэластичное состояние (напр., резины)
- Стекло (напр., стекла полистирола, полиметилметакрилата)



*Рис.12 Агрегатные состояния полимеров.*



*Рис.13 Типы полимерных растворов.*

### История физики полимеров

- Открытие линейной структуры полимерной цепи *H. Staudinger, 1920-1930*
- Первые работы по физике полимеров: молекулярное объяснение высокоэластичности резин *W. Kuhn, E. Guth, H. Mark, 1930-1935*
- “Физико-химический” период *P. Flory, В.А. Каргин, 1935-1965*
- Открытие двойной спирали ДНК *J.D. Watson, F. Crick, 1953*

➤ Проникновение методов теоретической физики в науку о полимерах *И.М. Лифшиц, P.-G. de Gennes, S. Edwards, 1965-...*

В настоящее время физика полимеров является важной частью физики конденсированного состояния, основой так называемой “Soft Condensed Matter Physics”.

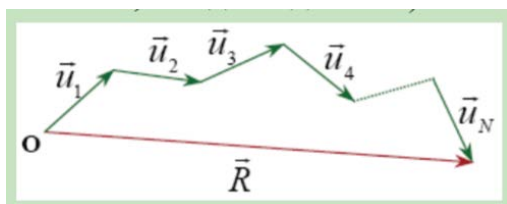
### Лекция 3

#### ИДЕАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ

**Идеальная цепь** — это модельная цепь, в которой пренебрегают так называемыми объемными взаимодействиями, т.е. взаимодействиями удаленных по цепи звеньев.

Полимерные цепи ведут себя как идеальные в так называемых  $\Theta$ -условиях, о которых более подробно пойдет речь ниже.

Рассмотрим для начала свободно-сочлененную цепь (в цепи  $N$  звеньев, каждое - длины  $l$ ):



**Рис.14** Свободно-сочлененная цепь.

Из соображений симметрии среднее значение расстояния между концами цепи  $\vec{R}$  равно 0. Размер клубка характеризуется

$$R = \sqrt{\langle R^2 \rangle} \quad (5)$$

○ **Свободно-сочлененная цепь**

$$R^2 = \left( \sum_{i=1}^n \vec{u}_i \right) \left( \sum_{j=1}^n \vec{u}_j \right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{u}_i \vec{u}_j \quad (6)$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{u}_i^2 \rangle + \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^n \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle \quad (7)$$

но для свободно-сочлененной цепи  $\langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle = 0$  при  $i \neq j$ , значит

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{u}_i^2 \rangle = Nl^2 = Ll, \quad L = Nl \quad (8)$$

где  $L$  – контурная длина цепи

$$R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} = N^{1/2}l, \quad R \ll L \quad (9)$$

Таким образом:

- конформация идеальной цепи далека от линейной;
- цепь формирует запутанный клубок;

- траектория цепи аналогична траектории броуновской частицы.

○ Цепь с фиксированным валентным углом

Вывод о том, что характерный размер клубка  $R \sim N^{1/2}$ , остается верен независимо от механизма гибкости идеальной цепи. Рассмотрим, например, модель с фиксированным валентным углом  $\gamma$  между сегментами длины  $b$  (будем считать для простоты, что  $u(\phi) = 0$ ):

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{u}_i^2 \rangle + \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^n \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle \quad (7)$$

$$\langle \vec{u}_i^2 \rangle = b^2, \text{ но } \langle \vec{u}_i \vec{u}_j \rangle \neq 0 \quad (10)$$

Вместо этого имеем:

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 + b^2 \sum_{\substack{i,j=1, \\ i \neq j}}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (11)$$

где  $\theta_{ij}$  – угол между  $i$ -м и  $j$ -м звеньями.

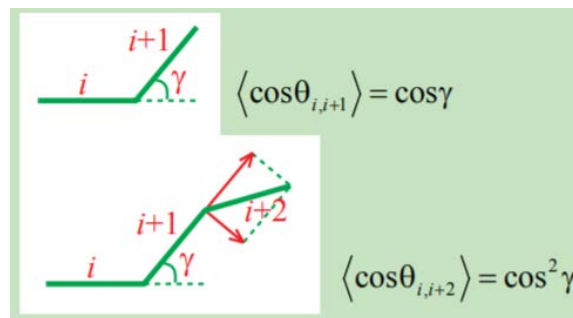


Рис.15 Цепь со свободным углом внутреннего вращения.

Продолжая аналогично, получаем  $\langle \cos \theta_{i,j+k} \rangle = \cos^k \gamma$ , откуда

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

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \quad (12)$$

(использована замена  $k = j - i$ )

Таким образом:

$$R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} = N^{1/2} b \sqrt{\frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}} \quad (13)$$

для этой модели также получаем запутанный клубок: типичный размер клубка опять пропорционален квадратному корню из длины цепи.

Это свойство является универсальным свойством идеальных цепей и не зависит от конкретной модели.

При  $\gamma < 90^\circ$  величина  $R$  больше, чем для свободно-сочлененной цепи, при  $\gamma > 90^\circ$  она, напротив, меньше.



## Лекция 4

### ИДЕАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ

#### Персистентная длина полимерной цепи и длина куновского сегмента

Возьмем еще раз к модели с фиксированным валентным углом и перепишем формулу для корреляций направлений звеньев следующим образом:

$$\langle \cos \theta_{i,j+k} \rangle = (\cos \gamma)^k = \exp(-k |\ln \cos \gamma|) = \exp\left(-\frac{kb}{|\ln \cos \gamma|}\right) = e^{-\frac{s}{\tilde{l}}},$$

$$\text{где } \tilde{l} = \frac{b}{|\ln \cos \gamma|}$$

Мы ввели здесь расстояние между точками полимера вдоль по цепи  $s = kb$ .

В терминах единичных касательных векторов  $\vec{u}$  полученный результат запишется в виде:

$$\langle \vec{u}(0)\vec{u}(s) \rangle = e^{-s/\tilde{l}} \quad (14)$$



**Рис.16** К выводу персистентной длины.

Формула  $\langle \vec{u}(0)\vec{u}(s) \rangle = e^{-s/\tilde{l}}$  выведена для модели с фиксированным валентным углом, однако она имеет универсальный смысл, верный для любой модели гибкости полимера: ориентационные корреляции экспоненциально спадают вдоль по цепи.

Характерная длина  $\tilde{l}$ , на которой корреляции исчезают, называется **персистентной длиной цепи**.

При  $s \ll \tilde{l}$  цепь остается практически прямолинейной, в то время как при  $s \gg \tilde{l}$  память о направлении цепи теряется. Поэтому цепь можно приближенно разбить на сегменты длины  $\tilde{l}$  и считать их независимыми.

$$R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim \sqrt{\frac{L}{\tilde{l}} \tilde{l}^2} \sim \sqrt{L\tilde{l}} \quad (15)$$

Вновь получаем, что линейный размер цепи пропорционален квадратному корню из ее длины.

Мы знаем, что  $\langle R^2 \rangle \sim L$

**Длиной куновского сегмента**  $l$  по определению называется

$$l = \langle R^2 \rangle / L \quad (16)$$

(для больших  $L$ ) (то есть равенство выполняется по определению)

На практике используются обе величины -  $l$ , и  $\tilde{l}$ . Преимущество куновского сегмента  $l$  состоит в том, что его легко непосредственно измерить в эксперименте, преимущество персистентной длины  $\tilde{l}$  - в том, что она имеет прозрачный микроскопический физический смысл.

Всегда имеем  $l \sim \tilde{l}$  Например, для модели с фиксированным валентным углом

$$l = b \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}, \quad \tilde{l} = b / |\ln \cos \gamma| \quad (17)$$

$$l / \tilde{l} = |\ln \cos \gamma| \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \quad (18)$$

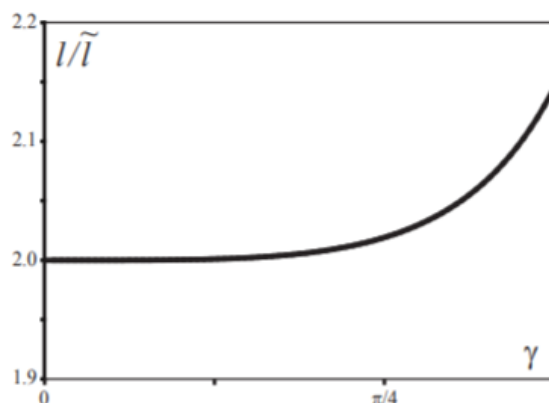
Отношение  $l / \tilde{l}$  всегда близко к 2. В пределе  $\gamma \rightarrow 0$  оно точно равно двум. Этот предел соответствует **персистентному механизму гибкости**.

Действительно, пусть  $\gamma \rightarrow 0, N \rightarrow \infty, b \rightarrow 0$  так, чтобы  $Nb = L = const$  и

$$l = b \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} = \frac{2b}{1 - 1 + \gamma^2/2} = \frac{4b}{\gamma^2} = const \quad (19)$$

Мы получим, таким образом, нить с равномерно распределенной гибкостью - персистентную цепь.

Итак, для персистентной цепи  $\frac{l}{\tilde{l}} = 2$ . Двойка здесь связана с тем фактом, что корреляции распространяются по цепи в двух направлениях.



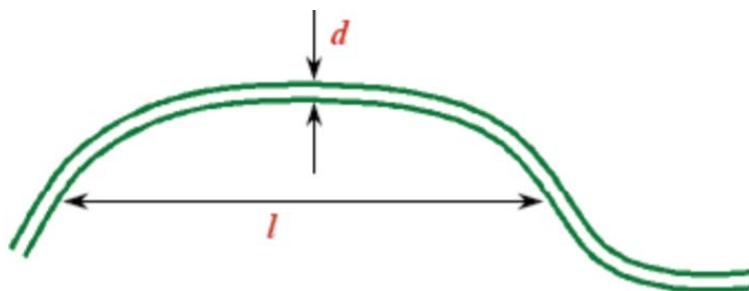
**Рис.17** Отношение куновского сегмента к персистентной длине от валентного угла  $\gamma$

## Жесткие и гибкие цепи

Итак, мы имеем теперь количественный параметр - длину куновского сегмента  $l$  (или пропорциональную ей персистентную длину  $\tilde{l}$ ), характеризующий гибкость полимерной цепи.

Как правило, длина куновского сегмента превышает характерные микроскопические размеры мономерного звена - его толщину  $d$  и длину вдоль цепи  $l_0$ .

С макроскопической точки зрения, полимер можно представить в виде нити, характеризуемой двумя размерами: толщиной  $d$  и длиной куновского сегмента  $l$ :



*Рис.18 Полимер можно представить в виде нити, характеризуемой толщиной  $d$  и длиной куновского сегмента  $l$ .*

Различают *гибкие* цепи, в которых  $l \sim d(l_0)$ , и *жесткие*, в которых  $l \gg d(l_0)$ .

К **гибкоцепным** относится большинство полимеров с углеродным остовом.

*Таблица 1 Гибкоцепные полимеры*

Полимеры	$l/l_0$
полиэтиленоксид	2.5
поливинилхлорид	4
полиэтилен	3.5
полистирол	5
полиметакрилат	4
полиакриламид	6.5

К **жесткоцепным** полимерам относятся ДНК, спиральные белки, ароматические полиамиды и т.д.

*Таблица 2 Гибкоцепные полимеры*

Макромолекула	$l/l_0$
диацетат целлюлозы	26
ДНК (дв. спираль)	300
поли(парабензамид)	200
поли(бензил-L-глутамат)	500

### *Объемная доля полимера в идеальном клубке*

Поскольку характерный размер идеального клубка

$$R \sim (Ll)^{1/2} \quad (20)$$

его объем  $V$  порядка

$$V \sim (Ll)^{3/2} \quad (21)$$

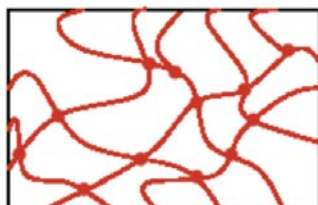
Таким образом, объемная доля полимера в клубке  $\Phi$  чрезвычайно мала при больших значениях  $L$ :

$$\Phi \sim \frac{Ld^2}{(Ll)^{3/2}} = \left(\frac{d}{L}\right)^{1/2} \left(\frac{d}{l}\right)^{3/2} \ll 1 \quad (22)$$

## Лекция 5

### ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

**Полимерные сетки** состоят из длинных полимерных цепей, сшитых между собой и образующих тем самым гигантскую трехмерную макромолекулу.



*Рис.19 Полимерная сетка.*

Все полимерные сетки, за исключением находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии, обладают свойством **высокоэластичности**, т.е. способностью претерпевать большие обратимые деформации под действием сравнительно малых внешних сил.

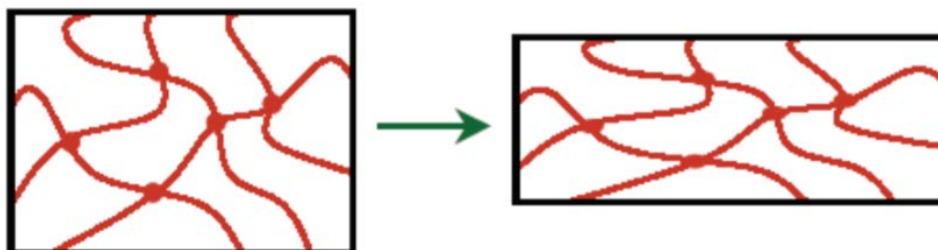
*Высокоэластичность* - наиболее яркое проявление специфических свойств полимерных материалов, ее природа связана с фундаментальными свойствами идеальных полимерных цепей, обсуждавшимися в прошлой лекции.

#### Молекулярная природа высокоэластичности

Упругость обычных твердых тел связана с изменением равновесного расстояния между молекулами и, соответственно, внутренней энергии образца.



*Рис.20 Одноосное растяжение.*



*Рис.21 Растяжение полимерной сетки.*

Упругость резины и других полимерных сеток складывается из упругостей отдельных субцепей, сшитых в сетку. Растяжение меняет равновесное расстояние между концами субцепей, переводя их из более вероятного состояния в менее вероятное. Таким образом, эластичность резин имеет энтропийную природу.

### Типичные зависимости растяжения от приложенной силы

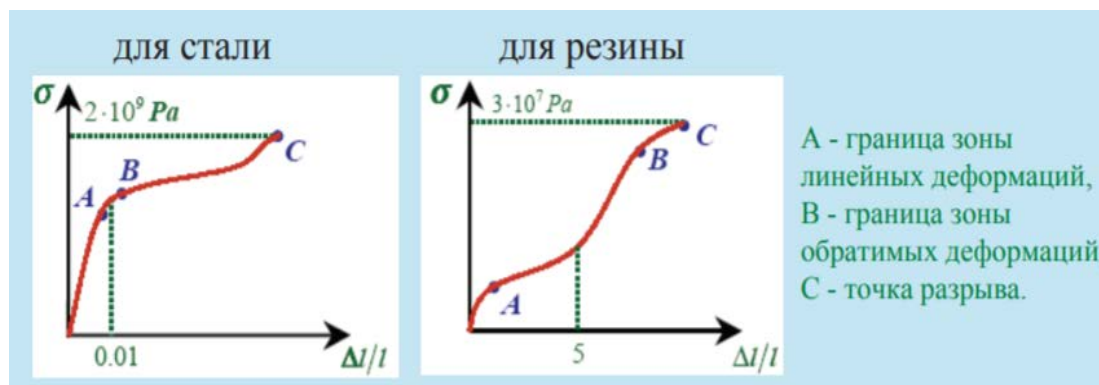


Рис.22 Типичные зависимости растяжения от приложенной силы для стали и для резины.

- типичные значения относительного растяжения  $\Delta l/l$  для резины значительно больше;
- типичные значения напряжения  $\sigma$  значительно больше для стали;
- характерные значения модуля Юнга для стали больше примерно на 5-6 порядков ( $E \approx 10^{11} \text{ Па}$  и  $10^5 - 10^6 \text{ Па}$ , соответственно);
- для стали граница области обратимых деформаций почти совпадает с границей области линейности, для резин существует широкая область нелинейных обратимых деформаций;
- для стали существует широкая область пластических деформаций, для резины она почти отсутствует.

### Упругость одиночной цепи

Энергия идеальной цепи равна нулю.

Под действием внешней силы цепь растягивается и принимает менее вероятную конфигурацию, ее энтропия уменьшается.

Таким образом, упругость имеет чисто энтропийную природу.

Следуя Больцману, запишем энтропию в виде:

$$S(\vec{R}) = k \ln W_N(\vec{R}) \quad (23)$$

где  $k$  - константа Больцмана,  $W_N(\vec{R})$  - количество возможных конформаций цепи при заданном расстоянии между концами  $\vec{R}$ . Очевидно,

$$W_N(\vec{R}) = const \times P_n(\vec{R}) \quad (24)$$



Рис.23 Растяжение цепи под действием внешней силы.

Итак,

$$S(\vec{R}) = k \ln P_N(\vec{R}) + const \quad (25)$$

$$\text{где } P_N(\vec{R}) = \left(\frac{2\pi Ll}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Ll}\right) \quad (26)$$

Следовательно,

$$S(\vec{R}) = -\frac{3kR^2}{2Ll} + const \quad (27)$$

И для свободной энергии

$$F = E - TS = -TS = \frac{3kTR^2}{2Ll} + const \quad (28)$$

Наконец, сила равна производной от свободной энергии по координате:

$$\vec{f} = \frac{\partial F}{\partial \vec{R}} = \frac{3kT}{Ll} \vec{R} \quad (29)$$

Удлинение цепи сонаправленно приложенной силе и пропорционально ей:  $\vec{f} \sim \vec{R}$  (закон Гука).

Модуль упругости  $\frac{3kT}{Ll}$  обратно пропорционален длине цепи  $L$ , следовательно, для длинных цепей он очень мал. Длинные полимерные цепи очень чувствительны к внешним воздействиям.

Модуль упругости пропорционален  $kT$  и растет с ростом температуры. Это указывает на энтропийную природу упругости.

*Границы применимости:* растяжение должно быть достаточно мало  $R \ll L$ , чтобы  $P_N(\vec{R})$  можно было считать гауссовым.

### Упругость полимерной сетки

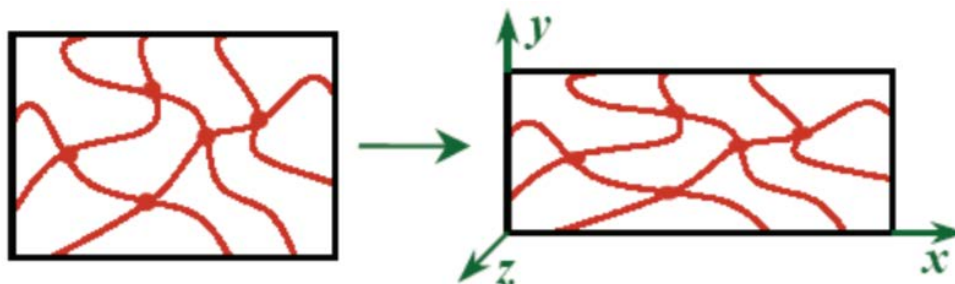


Рис.24 Растяжение полимерной сетки.

Рассмотрим плотно упакованную систему шитых полимерных цепей. Будем считать цепи свободно-сочлененными, длина сегмента  $l$ , контурная длина цепи  $L$ .

Пусть деформация образца вдоль главных осей  $x, y, z$  равна  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ , соответственно, т.е. размеры образца вдоль этих осей равны:

$$a_x = \lambda_x a_{x0}, \quad a_y = \lambda_y a_{y0}, \quad a_z = \lambda_z a_{z0} \quad (30)$$

**Предположение афинности:** будем считать что сетка преобразуется афинно, т.е. координаты каждого вектора, соединяющего концы цепи  $\{R_{x0}, R_{y0}, R_{z0}\}$  при растяжении домножаются на те же самые множители  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ .

### Теорема Флори

Мы говорили до сих пор только об идеальных цепях, в которых звенья, расположенные далеко друг от друга вдоль по цепи, не взаимодействуют между собой. В реальных цепях это, конечно, не так. Поэтому встает вопрос: можно ли использовать результат, полученный для идеальной цепи при вычислении упругости реальной сетки?

Ответ на него дает так называемая **теорема Флори**: статистические свойства цепей в полимерном расплаве совпадают со свойствами идеальных цепей.

Объяснение этого на первый взгляд парадоксального утверждения состоит в том, что в расплаве любое звено каждой цепи всегда плотно окружено другими звеньями, из-за этого все направления оказываются полностью равноправными. Скажем, сближение с одним из “своих” звеньев всегда полностью компенсируется одновременным удалением от звеньев чужих цепей.



## Лекция 6

### ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

#### Упругость полимерной сетки

Итак, изменение свободной энергии одной субцепи при изменении расстояния между точками сшивки равно

$$\begin{aligned}\Delta f &= \frac{3kT}{2Ll} (R^2 - R_0^2) = \frac{3kT}{2Ll} \left( (R_x^2 - R_{x0}^2) + (R_y^2 - R_{y0}^2) + (R_z^2 - R_{z0}^2) \right) = \\ &= \frac{3kT}{2Ll} (R_{x0}^2(\lambda_x^2 - 1) + R_{y0}^2(\lambda_y^2 - 1) + R_{z0}^2(\lambda_z^2 - 1))\end{aligned}$$

Для всего образца в целом изменение свободной энергии равно  $\Delta F = \nu V \langle \Delta f \rangle$ , где  $\nu$  - число цепей в единице объема, а  $V$  - объем образца:

$$\Delta F = \frac{3kT}{2Ll} \nu V (\langle R_{x0}^2 \rangle (\lambda_x^2 - 1) + \langle R_{y0}^2 \rangle (\lambda_y^2 - 1) + \langle R_{z0}^2 \rangle (\lambda_z^2 - 1)) \quad (31)$$

И, поскольку  $\langle R_{x0}^2 \rangle = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{3} = \frac{Ll}{3}$ , получаем

$$\Delta F = \frac{1}{2} kT \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (32)$$

Заметим, что полученный результат не зависит от параметров  $L$  и  $l$ , описывающих индивидуальную субцепь. Это указывает на то, что полученная теория универсальна: она не чувствительна ни к микроскопическим деталям гибкости цепей, ни к конкретной величине их контурной длины и куновского сегмента, ни к моно- или полидисперсности субцепей в образце. Если мы взглянем на вычисления еще раз, мы увидим, что единственный факт, который мы существенно использовали — это то, что субцепи идеальны и для них верно гауссово распределение  $P_N(\vec{R})$ .

Таким образом, границы применимости теории: рассматривается расплав субцепей (нет растворителя), сетка не слишком плотно сшита и растяжения достаточно малы (даже самые короткие субцепи остаются гауссовыми). Кроме того, мы пренебрегли топологическими зацеплениями между цепями.

#### Одноосное растяжение

Рассмотрим приложение этой формулы к одноосному растяжению ( $\lambda_x = \lambda > 1$ ) или сжатию ( $\lambda_x = \lambda < 1$ ) образца вдоль оси  $x$ .

Для резин с хорошей точностью выполняется **условие несжимаемости**: их модуль всестороннего сжатия мало отличается от такого же модуля для низкомолекулярных веществ (всестороннее сжатие неизбежно вызывает сокращение расстояния между молекулами), в то время как модуль Юнга меньше на 5-6 порядков.

Поэтому можно считать, что:

$$V_0 = V = \lambda_x a_{x0} \lambda_y a_{y0} \lambda_z a_{z0} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V_0, \quad \lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (33)$$

А следовательно, учитывая соображения симметрии:

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (34)$$

Итак,

$$\Delta F = \frac{1}{2} kT\nu V (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3) \quad (35)$$

Отсюда для напряжения  $\sigma$  получаем:

$$\sigma = \frac{1}{a_{y0} a_{z0}} \frac{\partial F}{\partial a_x} = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \lambda} \quad (36)$$

$$\sigma = kT\nu (\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) \quad (37)$$

Таким образом, модуль Юнга равен

$$E = 3kT\nu \quad (38)$$

Для слабо сшитых цепей его величина мала, т.к.  $\nu \sim 1/Nv$ , где  $v$  - объем одного звена. В этом и состоит причина высокоэластичности сеток

Аналогичным образом можно получить формулы для других типов деформаций - сдвига, кручения и т.д.

Еще раз повторим, что полученный результат - универсален, он не зависит от микроскопических деталей устройства цепи. Причина этого в том, что энтропийная упругость связана со свойствами цепи на больших масштабах.

*Другие важные выводы:*

Выражение для зависимости напряжения от растяжения существенно нелинейно:

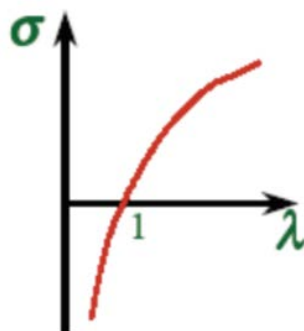
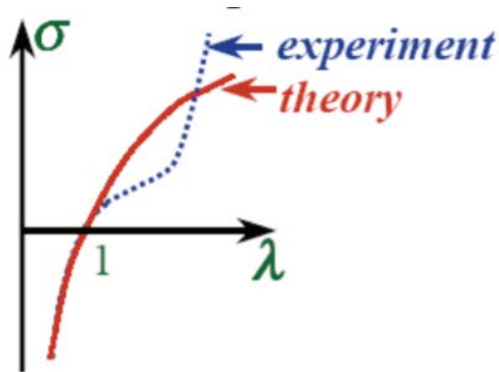


Рис.25 Зависимость напряжения от растяжения.

Если  $\sigma = const > 0$  и температура  $T$  увеличивается, растяжение  $\lambda$  уменьшается. Таким образом, резины сжимаются при нагревании, в отличие от газов и кристаллических твердых тел. Это свойство связано с энтропийной природой упругости резин. Аналогично, при адиабатическом расширении резины нагреваются.

### Сравнение с экспериментом



**Рис.26** Теоретическая и экспериментальная зависимости напряжения от растяжения.

- $0.4 < \lambda < 1.2$  – отличное согласие с экспериментом;
- $1.2 < \lambda < 5$  - предсказанное напряжение заметно больше экспериментально наблюдаемого (причина - неучет зацеплений между субцепями);
- $\lambda > 5$  - предсказанное напряжение существенно меньше наблюдаемого (причина - конечная растяжимость субцепей).

## Лекция 7

### НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ОДИНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ГЕЛЕЙ

#### Переход клубок-глобула в одиночных полимерных цепях

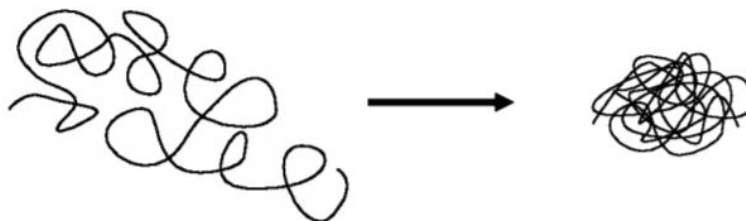


Рис.27 Переход клубок-глобула.

Если полимерные цепи не идеальны, при их описании необходимо учитывать взаимодействие далеких по цепи звеньев (так называемые *объемные взаимодействия*). Если доминирует отталкивание звеньев, клубок набухает по сравнению с размерами идеального клубка. Если мономерные звенья притягиваются, полимерная цепь “конденсируется” на себя, образуя конформацию плотной жидкой “капли” - так называемую *полимерную глобулу*.

#### Набухание и коллапс полимерных гелей

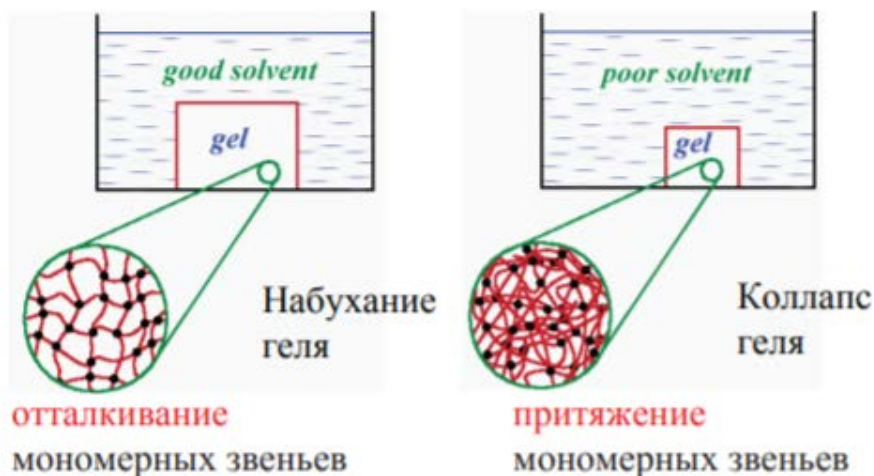
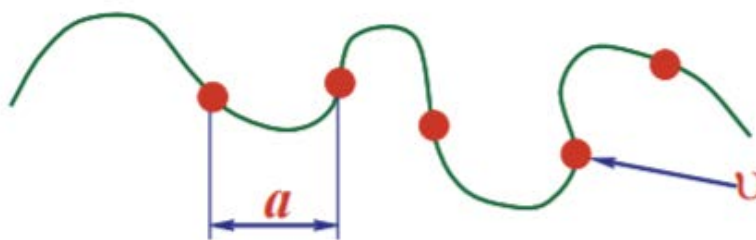


Рис.28 Гель как целое представляет собой огромную трехмерную молекулу.

Преимущество изучения гелей по сравнению с разбавленными полимерными растворами - возможность прямого визуального наблюдения конформационных переходов. Главный недостаток - очень медленное установление равновесия в макроскопически большом геле. Для образца размером в 1 см уравнивание занимает несколько дней. Время установления равновесия  $\tau$  может быть уменьшено за счет уменьшения размера образца  $L$ , можно показать, что  $\tau \sim L^2$ .

**Модели для изучения объемных взаимодействий:**

○ *Бусинки на нити*



*Рис.29 Модель «бусинки на нити».*

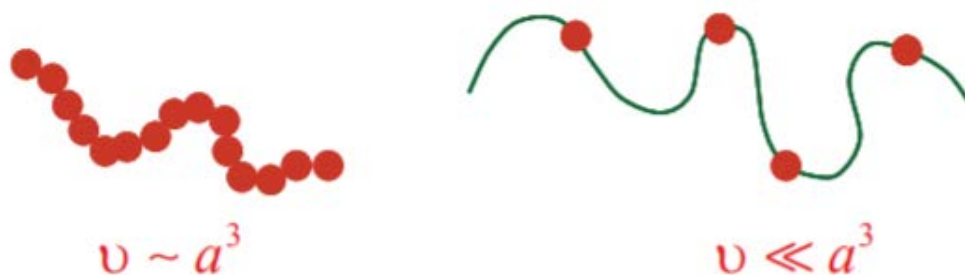
Цепь рассматривается как последовательность бусин объема  $v$ , соединенных нематериальной нитью. Связанность бусинок в цепь проявляется в том, что распределение вероятности найти следующую бусину на расстоянии  $r$  от предыдущей задается гауссовой функцией

$$g(\vec{r}) = \left(\frac{2\pi a^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{r}^2}{2a^2}\right) \quad (39)$$

Заметим, что такое распределение эквивалентно предположению о том, что соседние бусинки связаны идеальной гауссовой пружиной.

Для любой реальной цепи можно построить эквивалентную модель бусинок на нити, если разбить ее на части в несколько раз длиннее персистентной длины и предположить, что вся масса цепи сосредоточена в разделительных точках.

Возможны оба случая:



*Рис.30 Два случая модели «бусинки на нити» ( $a$  - среднее расстояние между соседними бусинами).*

Бусины взаимодействуют между собой с потенциалом  $U(\vec{r})$ , его типичная форма приведена на графике:

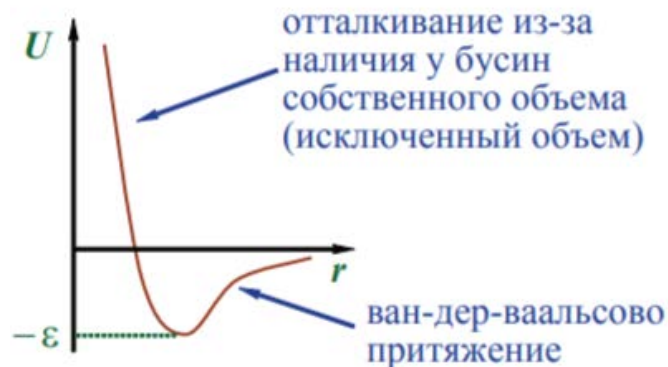


Рис.31 Потенциал взаимодействия «бусинок на нити».

**Замечание:** вообще говоря, этот потенциал перенормируется за счет наличия растворителя, так что его форма может быть значительно более сложной.

○ Решеточная модель

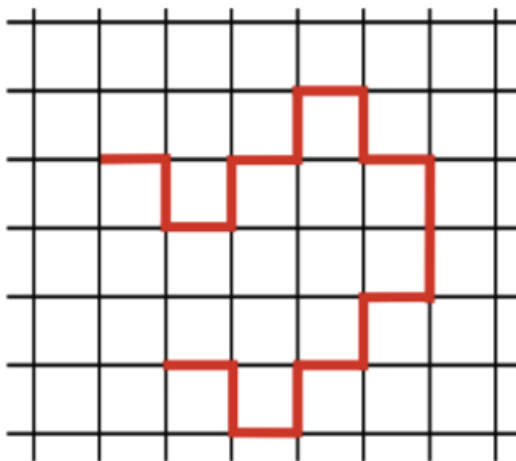


Рис.32 Решеточная модель.

Полимерная цепь моделируется случайным блужданием на решетке. Случайное блуждание не может посетить одну и ту же вершину более, чем один раз (условие исключенного объема), каждой паре соседних вершин, в которых находятся несоседние по цепи мономерные звенья, приписывается энергия притяжения  $\epsilon$ .

## Лекция 8

### НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ОДИНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ГЕЛЕЙ

#### Понятие $\Theta$ -температуры

Следует заметить, что в обеих моделях:

1. При высоких значениях  $T$  отношение  $\varepsilon/kT \ll 1$ , и имеет значение только отталкивание звеньев. Клубок должен набухать по сравнению с “идеальными” размерами, это явление называется *эффектом исключенного объема*. В этом случае так называемый *коэффициент набухания клубка*  $\alpha$  больше единицы:

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} > 1 \quad (40)$$

2. При низких значениях  $T$  отношение  $\varepsilon/kT \gg 1$ , т.е. доминирует притяжение. Клубок сжимается и формирует **плотную глобулу** (переход клубок-глобула).
3. Должно существовать некоторое промежуточное значение температуры  $T$ , при котором эффекты притяжения и отталкивания компенсируются и размеры клубка принимают невозмущенные (гауссовы) значения. Эта температура называется  **$\Theta$ -температурой**.

#### Вириальное разложение

Свободная энергия клубка — это сумма энергетического и энтропийного вкладов:

$$F = E - TS \quad (41)$$

В отличие от идеального случая, энергия  $E$  больше не равна нулю.

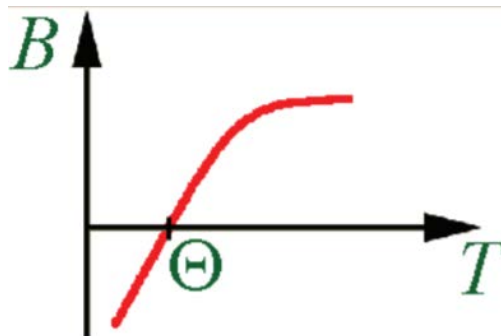
Вспомним, однако, что концентрация мономерных звеньев в клубке, сформированном длинной полимерной цепью, очень мала. Это позволяет нам разложить  $E$  в ряд по степеням концентрации мономерных звеньев  $n$  (так называемое *вириальное разложение*):

$$E = NkT(Bn + Cn^2 + \dots) \quad (42)$$

Здесь  $B, C, \dots$  - второй, третий и т.д. *вириальные коэффициенты*; эти коэффициенты описывают двойные, тройные и т.д. взаимодействия мономерных звеньев и зависят только от потенциала взаимодействия между звеньями, например:

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \right] d^3r \quad (43)$$

Из явного выражения для  $B(T)$  легко видеть, что при высокой температуре ( $\varepsilon/kT \ll 1$ )  $B \sim v$ , в то время как с понижением  $T$  значение  $B$  уменьшается и достигает нуля при некоторой температуре  $\Theta$ .



**Рис.33** Типичная зависимость второго вириального коэффициента от температуры.

При  $T \sim \Theta$   $B \sim \nu\tau$ , где  $\tau = \frac{T-\Theta}{T}$

При температуре, равной  $\Theta$ ,  $B = 0$ , внутренняя энергия также обращается в ноль и конформация цепи становится идеальной. При  $T > \Theta$  доминирует отталкивание и цепь набухает из-за эффекта исключенного объема, это - область *хорошего растворителя*. При  $T < \Theta$  доминирует притяжение, клубок коллапсирует в глобулу, эта область называется областью **плохого растворителя**.

#### **Замечания о понятии $\Theta$ -температуры:**

1. Полная компенсация притяжения и отталкивания в  $\Theta$ -точке является специфическим свойством полимеров (например, она никогда не наблюдается в газах). Это явление связано с низкой (в термодинамическом пределе - бесконечно низкой) концентрацией звеньев в полимерном клубке.
2. Доминирование отталкивания при высоких температурах ( $T > \Theta$ ) и притяжения - при низких ( $T < \Theta$ ) характерно для обычной формы потенциала  $U(\vec{r})$ . Для более сложных форм потенциала ситуация может быть более сложной: возможна обратная зависимость от температуры, а при некоторых условиях - и немонотонная зависимость с несколькими  $\Theta$ -точками.

#### **Эффект исключенного объема**

Рассмотрим полимерный клубок в хорошем растворителе вдали от  $\Theta$ -точки, и вычислим, насколько клубок набухает за счет исключенного объема.

$$F = E - TS = NkTBn - TS = NkTB \frac{3N}{4\pi R^3} + \frac{3kTR^2}{2Na^2} + const \quad (44)$$

Во втором слагаемом мы использовали выражение для энтропии полимерного клубка, растянутого до размера  $R$  (см. лекцию о высокоэластичности полимеров).

Первое слагаемое — это выражение для энергии отталкивания, вызванного исключенным объемом и являющегося причиной набухания полимерного клубка, в то время как второе соответствует энтропийной упругости, стремящейся уменьшить



набухание. Баланс этих двух факторов, определяемый минимумом свободной энергии  $F$  как функции  $R$ , и определяет равновесный размер клубка.

Свободная энергия клубка равна

$$F = kT \left( \frac{3N^2}{4\pi R^3} B + \frac{3R^2}{2Na^2} \right) \quad (45)$$

Минимизация  $F$  как функции  $R$  ( $\frac{\partial F}{\partial R} = 0$ ) дает

$$-\frac{BN^2}{R^4} + \frac{R}{Na^2} = 0 \quad (46)$$

Где мы опустили все числовые коэффициенты. Таким образом,

$$R \sim (Ba^2)^{1/5} N^{3/5} \sim (\nu a^2)^{1/5} N^{3/5} \quad (47)$$

И для коэффициента набухания  $\alpha$

$$\alpha \sim \frac{R}{\frac{1}{N^2} a} \sim \left( \frac{\nu}{a^3} \right)^{1/5} N^{1/10} \gg 1 \quad (48)$$

Полимерный клубок существенно набухает из-за исключенного объема. Несмотря на низкую концентрацию полимера в клубке, эффект оказывается значительным из-за высокой восприимчивости длинных полимерных цепей.

### Набухание полимерных гелей

Для простоты, рассмотрим гель, синтезированный в избытке растворителя. Для таких гелей зацепления между субцепями геля оказываются несущественными.

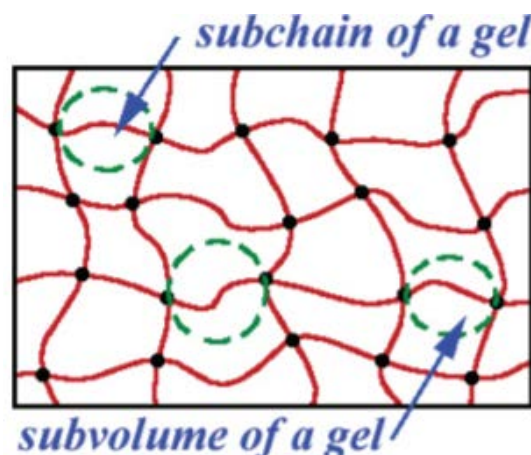


Рис.34 Набухший полимерный гель.

Поскольку каждая субцепь геля набухает независимо от остальных в своем собственном объеме:

1. Коэффициент набухания каждой цепи равен коэффициенту набухания геля как целого.
2. Коэффициент набухания каждой цепи равен коэффициенту набухания изолированной цепи в хорошем растворителе:

$$\alpha \sim (va^{-3})^{\frac{1}{5}} N^{1/10} \gg 1 \quad (49)$$

## Лекция 9

### НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ОДИНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ГЕЛЕЙ

#### Переход клубок-глобула

Рассмотрим теперь весь диапазон температур. Когда температура опускается ниже  $\Theta$ -точки, должен происходить переход клубок-глобула (т.е. полимерная цепь должна коллапсировать).

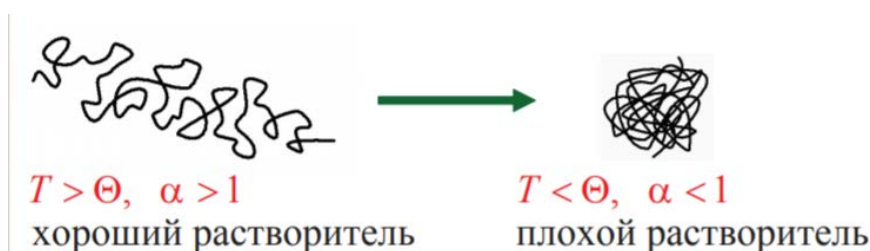


Рис.35 Переход клубок-глобула.

Интерес к глобулярным конформациям макромолекул вызван прежде всего биофизическими причинами: нативные конформации белков-ферментов соответствуют глобулярному состоянию. Иногда предполагают поэтому, что денатурация белков аналогична переходу клубок-глобула.

Для определения характеристик перехода клубок-глобула мы вновь обращаемся к свободной энергии клубка  $F = E - TS$ , однако на этот раз выражения для  $E$  и  $S$  должны быть изменены.

**Энергия.** Для плотной глобулы необходимо учитывать старшие вириальные коэффициенты:

$$E = NkT(Bn + Cn^2 + \dots) \quad (50)$$

Действительно, ниже  $\Theta$ -точки слагаемое  $Bn$  соответствует притяжению, должно существовать какое-то компенсирующее отталкивание, не дающее глобуле коллапсировать неограниченно. Роль такого отталкивания играет член  $Cn^2$ , поскольку обычно  $C \sim v^2 > 0$  в экспериментально интересной области.

Более старшие вириальные коэффициенты важны для достаточно плотных глобул, но вблизи  $\Theta$ -точки ими можно пренебречь. Итак, опуская численные коэффициенты, имеем

$$E = NkT\left(\frac{BN}{R^3} + \frac{CN^2}{R^6}\right) \quad (51)$$

**Энтропия.** Мы должны теперь учесть не только растяжение, но и сжатие цепей.

Для растянутого клубка

$$R \gg N^{\frac{1}{2}}a \quad S = -\frac{3kR^2}{2Na^2} \sim -\frac{R^2}{Na^2} \quad (52)$$

Для сжатой глобулы

$$R \ll N^{\frac{1}{2}}a \quad S = -\frac{kN}{g} \sim -k\frac{Na^2}{R^2} \quad (53)$$



Рис.36 Растянутый клубок (слева) и сжатая глобула (справа).

Субцепь между двумя “столкновениями” с поверхностью глобулы (ее длина  $g$  удовлетворяет  $ga^2 \sim R^2$ ,  $g \sim R^2/a^2$ ) практически свободна. Каждое столкновение с поверхностью соответствует потере энтропии порядка  $k$ .

Можно записать интерполяционную формулу для энтропии, верную по порядку величины во всей области промежуточных значений  $\alpha$ :

$$S = -k\left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2}\right) \quad (54)$$

Таким образом, свободная энергия записывается в виде

$$F = E - TS = NkT\left(\frac{BN}{R^3} + \frac{CN^2}{R^6}\right) + kT\left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2}\right) \quad (55)$$

Минимизация  $F$  как функции  $R$  ( $\frac{\partial F}{\partial R} = 0$ ) дает

$$\frac{R^5}{Na^2} - RN a^2 - \frac{CN^3}{R^3} = BN^2 \quad (56)$$

Перепишем это уравнение в новых безразмерных переменных

$$\alpha^2 = \frac{R^2}{Na^2}, y = \frac{C}{a^6} \sim \frac{v^2}{a^6}, x = \frac{BN^{\frac{1}{2}}}{a^3} \sim \frac{v\tau N^{\frac{1}{2}}}{a^3} \quad (57)$$

$$\alpha^5 - \alpha - \frac{y}{\alpha^3} = x \quad (58)$$

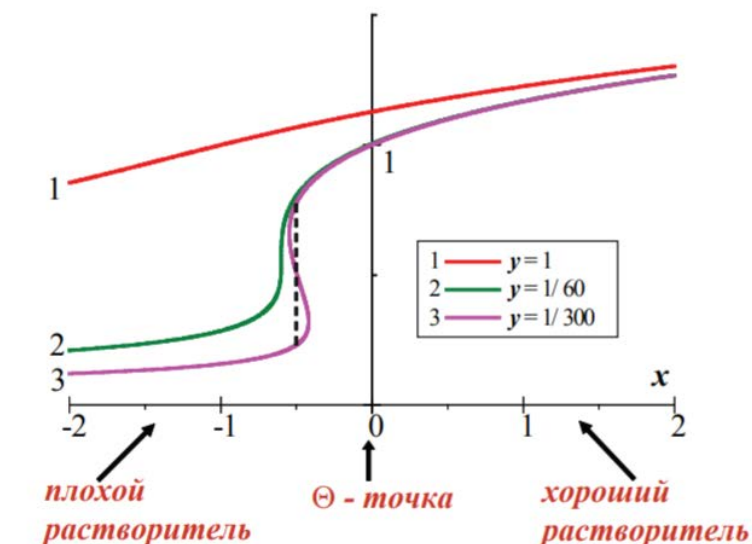


Рис.37 Параметр жесткости  $y$ .

## Выводы

1. Переход клубок-глобула происходит при  $x \sim 1$ , т.е. при  $\frac{v\tau N^{\frac{1}{2}}}{a^3} \sim 1$  или  $|\tau| \sim \frac{a^3}{vN^{\frac{1}{2}}} \ll 1$ , лишь немного ниже  $\Theta$ -точки. Другими словами, достаточно очень слабого притяжения между звеньями, чтобы вызвать конденсацию полимера в глобулу (для газов такое утверждение неверно). Причина: поскольку мономерные звенья связаны в цепь, они не могут двигаться независимо, полимерный клубок очень беден энтропией.
2. При  $y \ll 1$  коллапс цепи происходит скачком, в то время как при  $y \sim 1$  он происходит непрерывным образом. Значение  $y$  зависит от  $v/a$  ( $y \sim v^2/a^6$ ).  $v \ll a^3$  соответствует  $y \ll 1$  и жестким цепям, в то время как  $v \sim a^3$  соответствует  $y \sim 1$  и гибким цепям. Действительно, можно показать, что  $C \sim d^3 l^3$ ,  $a \sim l$ , и поэтому  $y = C/a^6 \sim d^3/l^3$ ). Итак, для жестких цепей переход клубок-глобула происходит скачком, а для гибких - непрерывным образом.
3. В пределе малых  $\alpha$  и  $B < 0$  (т.е. в глобулярной области) равновесный размер глобулы определяется балансом следующих двух слагаемых:

$$-\frac{CN^3}{R^3} = BN^2 \quad (59)$$

Поэтому, размер глобулы равен

$$R^3 = -\frac{CN}{B} \quad \text{или} \quad R = \left(\frac{C}{|B|}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{3}} \quad (60)$$

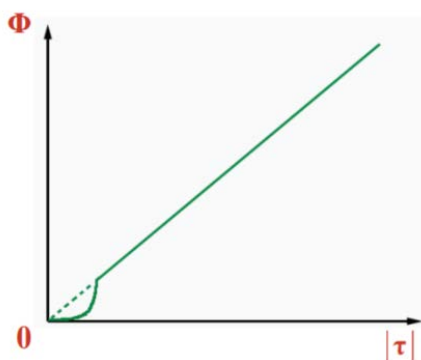
Объемная доля мономерных звеньев в глобуле

$$\Phi = nv = \frac{N}{R^3} v = \frac{|B|}{C} \sim \frac{vv|\tau|}{v^2} \sim |\tau| \quad (61)$$

Итак, для глобулы  $R \sim N^{1/3}$  (ср.,  $R \sim N^{1/2}$  для идеального клубка и  $R \sim N^{3/5}$  для клубка с исключенным объемом).

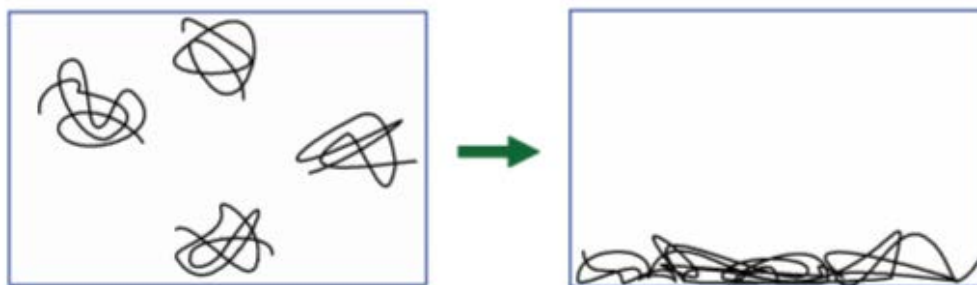
Вдали от  $\theta$ -точки ( $|\tau| \sim 1$ ) объемная доля мономерных звеньев в глобуле, вообще говоря, не мала. Глобула — это плотная жидкая капля.

Глобула набухает при приближении к  $\theta$ -точке (и к точке перехода клубок-глобула), так что описание в терминах  $B$  и  $C$  верно только вблизи точки перехода.



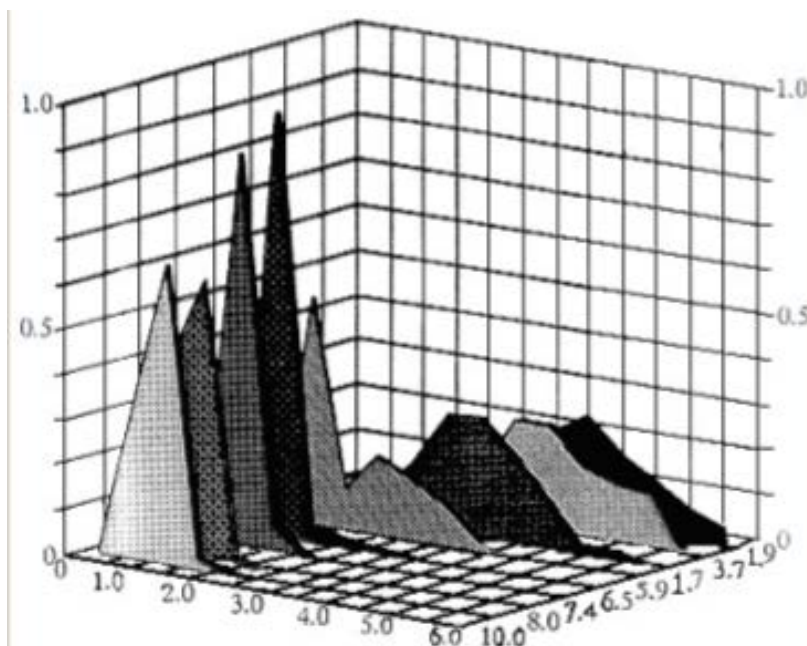
**Рис.38** Объемная доля мономерных звеньев в глобуле как функция приведенной температуры.

- Переход клубок-глобула наблюдался экспериментально во многих полимерных системах. Очень удобной системой для его наблюдения является раствор полистирола в циклогексане, поскольку  $\theta$ -температура в этом случае равна  $\theta = 35^\circ\text{C}$ . Основная трудность при экспериментальном наблюдении перехода клубок-глобула состоит в наличии конкурирующего процесса межмолекулярной агрегации и выпадения полимера в осадок. Чтобы обойти эту сложность, концентрация полимера в растворе должна быть чрезвычайно низкой (например, типичные концентрации, при которых наблюдается переход клубок-глобула в системе полистирол-циклогексан по порядку величины равны  $10^{-4}$  г/л).



**Рис.39** Выпадение осадка в полимерной системе.

5. Очень интересные возможности для экспериментального изучения перехода клубок-глобула (в частности, в молекулах ДНК) предоставляет метод флуоресцентной оптической микроскопии, допускающий прямую визуализацию перехода. Этот метод позволяет работать при очень низких концентрациях полимера (вплоть до  $10^{-5}$  г/л), решая таким образом проблему агрегации цепей. В экспериментах с ДНК наблюдается бимодальность распределения цепей по размерам, которая указывает на фазовый переход первого рода, в полном соответствии с теорией (поскольку ДНК - жесткоцепная молекула).



*Рис.40* Гистограмма распределения ДНК по размерам как функция концентрации полиэтиленоксида - агента, ухудшающего качество растворителя.

## Лекция 10

### МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

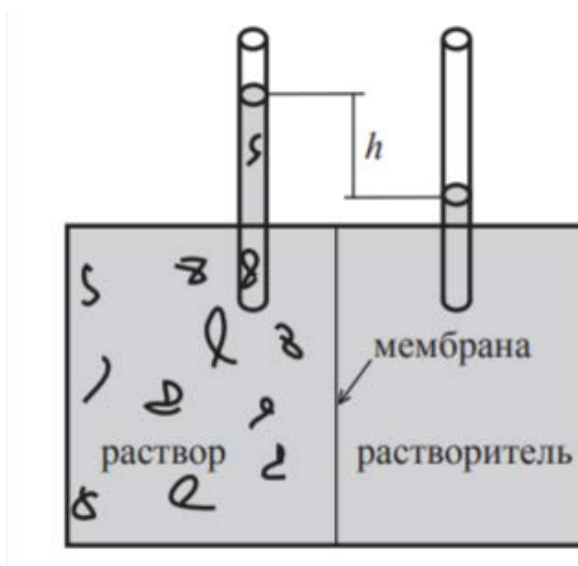
#### Осмометрия разбавленных растворов полимеров

Рассмотрим раствор, находящийся в состоянии частичного равновесия с чистым растворителем, так что обмен молекулами растворителя происходит свободно, в то время как молекулы полимера не могут покинуть раствор (см. рисунок). Тогда давление с двух сторон мембраны будет различным. Избыточное давление в растворе называется *осмотическим давлением* и измеряется в экспериментах по осмометрии.

В пределе низкой концентрации полимера осмотическое давление подчиняется **закону ван'т Гоффа**:

$$\Pi = \frac{RT\rho}{M} \quad (62)$$

где  $R = kN_A = 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$ - универсальная газовая постоянная. Этот закон позволяет измерить молярную массу полимера.



*Рис.41 Модель осмометрической установки.*

#### Осмометрия полимерных растворов. Измерение молекулярной массы

Рассмотрим теперь случай полидисперсного образца. Тогда закон ван'т Гоффа переписывается в виде:

$$\Pi = RT \sum \frac{\rho_i}{M_i} = RT \sum c_i = RT \frac{\rho}{M_n} \quad (63)$$



где  $M_i, \rho_i, c_i$ - молекулярная масса, плотность и концентрация  $i$ -й фракции цепей образца, соответственно. Напомним, что  $M_n = \frac{\sum \rho_i}{\sum c_i} = \frac{\rho}{\sum c_i}$  называется **среднечисловой степенью полимеризации** образца

Таким образом, получаем

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\Pi}{\rho} = \frac{RT}{M_n} \quad (64)$$

т.е., мы можем измерить среднечисловую степень полимеризации образца, измеряя осмотическое давление разбавленного раствора в пределе очень низких концентраций.

### **Измерение второго вириального коэффициента**

Закон ван'т-Гоффа можно рассматривать как обрезанное на первом члене разложение осмотического давления в ряд по степеням плотности (вириальное разложение):

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{\rho}{M_n} + A_2 \rho^2 + A_3 \rho^3 + \dots \quad (65)$$

где  $A_2, A_3, \dots$  - (правильным образом усредненные) второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты клубков. Обратите внимание на различие между этим коэффициентом и вириальными коэффициентами одиночных мономерных звеньев, введенными на предыдущей лекции. В частности, в пределе слабых взаимодействий  $A_2 \sim N^2 B$ , где  $B$  - второй вириальный коэффициент звеньев. Для полидисперсного образца

$$A_2 = \frac{1}{\rho^2} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j A_{ij}^2 \quad (66)$$

где  $A_{ij}^2$  - вторые вириальные коэффициенты, описывающие взаимодействие  $i$ -ой и  $j$ -ой фракций.

$$\frac{\Pi}{\rho RT} = \frac{1}{M_n} + A_2 \rho + \dots \quad (67)$$

Итак, в экспериментах по осмометрии измеряется отношение  $\frac{\Pi}{\rho RT}$  в зависимости от плотности полимера в растворе  $\rho$ . Экстраполируя эту зависимость на нулевую концентрацию, получаем обратную среднечисловую молекулярную массу образца. Наклон кривой в точке  $\rho = 0$  равен второму вириальному коэффициенту взаимодействия клубков.

### **Упругое рассеяние света на разбавленных растворах полимеров**

Широко известно, что все вещества (в т.ч. и чистые) рассеивают свет из-за флуктуаций плотности. Если в растворителе находятся полимерные клубки, дополнительно возникает другой тип рассеяния - *рассеяние на флуктуациях концентрации полимера*.

Этот дополнительный вклад приводит к избыточному рассеянию; измеряя это рассеяние, можно получить содержательные данные о свойствах клубков, и именно о нем пойдет речь ниже. В этом разделе мы обсуждаем упругое (рэлеевское) рассеяние света (т.е. рассеяние без изменения частоты рассеянного света) на разбавленных растворах полимерных клубков.

Пусть падающий пучок света интенсивности  $J_0$  с длиной волны  $\lambda_0$  проходит сквозь разбавленный раствор полимера.

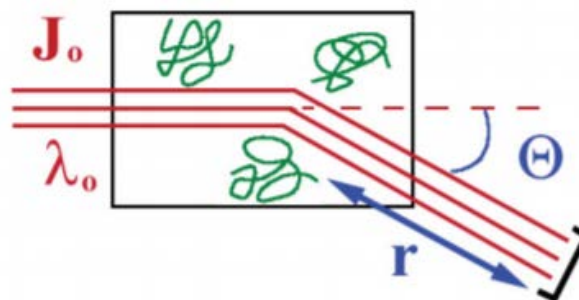


Рис.42 Упругое рассеяние света на растворах полимеров.

Детектор расположен на расстоянии  $r$  от рассеивающей ячейки в направлении т.н. угла рассеяния  $\theta$ . Измеряемая величина в таком эксперименте - интенсивность рассеянного света  $J(\theta)$ .

Размер клубка  $R \sim N^{1/2}a$  обычно не превышает 100нм и, следовательно, он намного меньше, чем длина волны падающего света  $\lambda_0$ . Поэтому в первом приближении клубок можно рассматривать как точечный рассеиватель.

### Упругое рассеяние света на точечных рассеивающих центрах

Рассеяние обычного неполяризованного света на точечных рассеивающих центрах было исследовано лордом Рэлеем. Им был получен следующий результат для интенсивности рассеянного света:

$$J = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 c_0 V J_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (68)$$

где  $c_0$  - концентрация рассеивателей (клубков),  $V$  - величина рассеивающего объема,  $\alpha$  - поляризуемость клубка, определяемая как  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ ; где  $\vec{P}$  - дипольный момент, который клубок приобретает во внешнем поле  $\vec{E}$ ).

Экспериментальные данные как правило выражаются в терминах приведенной интенсивности рассеяния

$$I = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 c_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (69)$$

Величина  $I$  определена так, чтобы не зависеть от параметров экспериментальной установки.

Для полимерных рассеивателей нам, как правило, известна не  $c_0$ , а масса полимера в единице объема  $\rho$ ,  $c_0 = \rho N_A / M$ , где  $M$  - молекулярная масса полимера,  $N_A$  - число Авогадро. Поэтому,

$$I = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 \frac{\rho N_A}{M} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (70)$$

Далее, поляризуемость  $\alpha$  может быть напрямую выражена через изменение коэффициента преломления раствора  $n$  при добавлении в него полимера:

$$\alpha = \frac{n_0 M}{2\pi N_A} \frac{\partial n}{\partial \rho} \quad (71)$$

где  $n_0$  - коэффициент преломления чистого раствора. Величина  $\frac{\partial n}{\partial \rho}$  для заданной системы полимер-растворитель может быть измерена напрямую. Итак,

$$I = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 \rho M \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (72)$$

### Измерение молекулярной массы

Перепишем теперь последнюю формулу в виде

$$I = H \rho M \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (73)$$

где  $H = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2$  - так называемая **оптическая постоянная раствора**. Она зависит только от пары полимер-растворитель, но не от молекулярной массы или концентрации растворенного полимера.

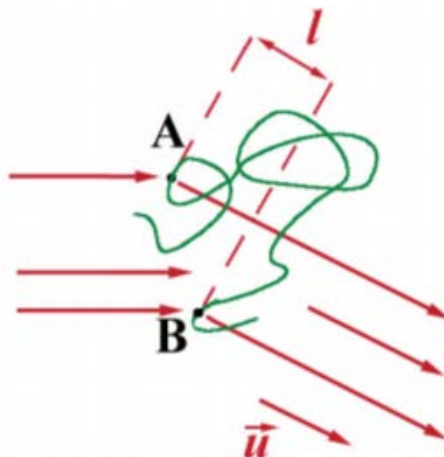
Таким образом, измеряя  $I(\theta)$ , можно определить молекулярную массу растворенного полимера. Например, пусть  $I(90^\circ)$  - интенсивность рассеяния на угол  $\theta = 90^\circ$ , тогда

$$M = \frac{2I(90^\circ)}{H\rho} \quad (74)$$

Физически, в чем причина возможности измерения  $M$  в экспериментах по рассеянию? Величина  $I$  пропорциональна числу рассеивателей ( $\sim 1/M$ , рассеяние на разных клубках не когерентно) и квадрату поляризуемости ( $\sim M^2$ , рассеяние на звеньев одного клубка когерентно), следовательно  $I \sim M$ .

### Упругое рассеяние света на неточечных объектах

Заметим теперь, что хотя мы и игнорировали этот факт в предыдущем разделе, полимерный клубок в действительности - не точечный объект. Для размеров клубка более  $R > \frac{\lambda}{20}$  деструктивная интерференция света, рассеянного разными мономерами, становится доступна экспериментальному измерению. Эта интерференция зависит от размера клубка  $R$ , поэтому эксперименты по рассеянию позволяют его измерить.



*Рис.43 Упругое рассеяние света на неточечных объектах.*

Волны, рассеянные на мономерных звеньях  $A$  и  $B$  в направлении единичного вектора  $u$  сдвинуты по фазе друг относительно друга из-за наличия разности хода  $l$ . Если  $l \ll \lambda$ , этот сдвиг фазы мал, но тем не менее он приводит к уменьшению  $I$  из-за деструктивной интерференции. Этот эффект увеличивается с ростом  $\theta$ .

## Лекция 11

### МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

#### Форм-фактор

Из теории рассеяния мы знаем, что

$$I(\theta) = I(0) \frac{1}{N^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k}\vec{r}_j) \right|^2 \right\rangle = \frac{I(0)}{N^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp(i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_l)) \right|^2 \right\rangle \quad (75)$$

где  $I(0)$  - интенсивность света, рассеянного в направлении  $\theta = 0^\circ$  (задаваемое формулой, которая обсуждалась выше), и

$$\vec{k} = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \vec{u} \quad (76)$$

- волновой вектор рассеяния ( $\vec{u}$  — это единичный вектор в направлении рассеянной волны).

Отношение  $P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(0)}$  зависит от свойств рассеивающего объекта, но не от деталей экспериментальной установки. Оно называется **форм-фактором** рассеивающего объекта. Его можно как непосредственно измерить, так и вычислить, исходя из тех или иных теоретических моделей полимера, точность которых можно оценить при сравнении с экспериментом.

#### Форм-фактор идеальной цепи

В модели бусинок на нити форм-фактор идеальной цепи длины  $N$  может быть легко вычислен (впервые это сделал П. Дебай в 1946 г), результат называется **функцией Дебая**:

$$P(k) = \frac{2}{Q^4} (\exp(-Q^2) - 1 + Q^2) \quad (77)$$

где  $Q = k(\langle S^2 \rangle)^{1/2}$  и  $\langle S^2 \rangle$  - **среднеквадратичный радиус инерции** полимерного клубка.

В большинстве экспериментов по рассеянию видимого света  $Q \ll 1$  и можно разложить  $P(k)$  по степеням  $Q$ :

$$P(k) = 1 - \langle S^2 \rangle k^2 / 3 \quad (78)$$

Итак, в экспериментах по упругому светорассеянию можно определить радиус инерции цепи.

#### Форм-фактор при больших $Q$

Исследование предела больших  $Q$  в экспериментах по рассеянию видимого света невозможно. Однако, в *малоугловом рентгеновском рассеянии* векторы рассеяния

намного больше и области  $Q \sim 1$  и  $Q \gg 1$  становятся доступны для исследования. В пределе  $Q \gg 1$  функция Дебая имеет асимптотику:

$$P(k) \sim 1/Q^2 \quad (79)$$

Обычно результаты измерений на больших векторах рассеяния представляют в виде диаграмм Зимма, т.е. графиков зависимости обратного форм-фактора  $P^{-1}$  от  $Q^2$ .

Можно показать, что для произвольного *фрактального объекта* размер которого зависит от массы как  $R \sim M^\nu$ , на больших волновых векторах форм-фактор спадает как  $P(k) \sim Q^{-1/\nu}$ . Потому, для полимерных цепей в хорошем растворителе:

$$P(k) \sim 1/Q^{-5/3} \quad (80)$$

**Замечание:** все указанные асимптотики имеют смысл только при  $k \ll a^{-1}$ , на более коротких масштабах модель бусин на нити не работает, и цепь перестает быть фрактальным объектом.

## Выводы

Таким образом, можно заключить, что:

1. Измеряя рассеяние света на конкретный фиксированный угол, можно получить молекулярную массу рассеивающих полимерных цепей  $M$ .
2. Измеряя угловую зависимость интенсивности рассеянного света, можно получить средний радиус инерции клубков  $\langle S^2 \rangle$ .
3. Исследуя асимптотическое поведение угловой зависимости на больших волновых векторах (с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния или рассеяния медленных нейтронов), можно оценить качество растворителя и измерить критический индекс  $\nu$ .

## Лекция 12

### ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

#### Полимерные растворы

Рассмотрим термодинамических свойства полуразбавленных растворов перекрывающихся клубков.

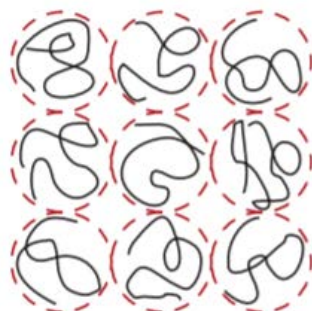


Рис.44 Раствор клубков.

Концентрация перекрывания клубков:

$$c^* \sim \frac{N}{4\pi R^3/3} \sim \frac{N}{\alpha^3 N^{3/2} a^3} \sim \frac{1}{\alpha^3 N^{1/2} a^3} \quad (81)$$

Соответствующая объемная доля:

$$\Phi^* \sim c^* v \sim \frac{v}{\alpha^3 N^{1/2} a^3} \sim 1 \quad (82)$$

#### Полуразбавленные растворы

$\Phi^* \ll 1$ , т.е. перекрывание клубков происходит при очень малой концентрации полимера. Поэтому, существует широкая область концентраций, где (i) клубки сильно перекрываются; и (ii)  $\Phi^* \ll 1$ . Такие растворы называются **полуразбавленными**.

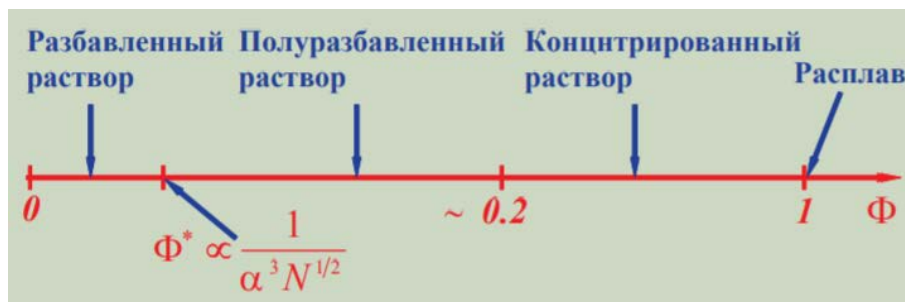


Рис.45 Классификация растворов.

Полуразбавленный режим существует только в полимерных растворах. Объемная доля, соответствующая переходу от разбавленного к полуразбавленному режиму, равна:

- $\Phi^* \sim N^{-1/2}$  в  $\theta$ -растворителях (идеальные клубки),
- $\Phi^* \sim \alpha N^{-1/2} \sim N^{-4/5}$  – в хороших растворителях (набухшие клубки).

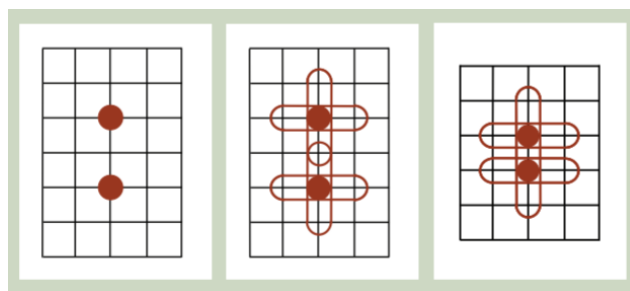
### Экранирование объемных взаимодействий

Рассмотрим цепь, набухающую в хорошем растворителе из-за эффекта исключенного объема. Если концентрация полимера превышает концентрацию перекрытия  $c^*$  происходит *экранирование исключенного объема* (Flory, Edwards): по мере увеличения концентрации в области  $c > c^*$ , набухание клубков постепенно уменьшается и полностью исчезает в полимерном расплаве, в расплаве клубки идеальны (*теорема Флори*).

Дадим качественное объяснение этому явлению.

Экранирование состоит в возникновении некоторого дополнительного притяжения, которое нейтрализует отталкивание.

Рассмотрим квадратную решетку, чьи ячейки заполнены расплавом димеров (каждый димер занимает две ячейки) и пусть в этом расплаве диспергировано небольшое количество мономеров.



**Рис.46** Мономеры в расплаве димеров.

1. Два мономера отталкиваются за счет исключенного объема (не могут занимать одну ячейку).
2. В димерной жидкости два мономера обычно запрещают 8 возможных положений димеров.
3. Если мономеры находятся в соседних ячейках, они запрещают только 7 положений димеров, что приводит к дополнительному притяжению.

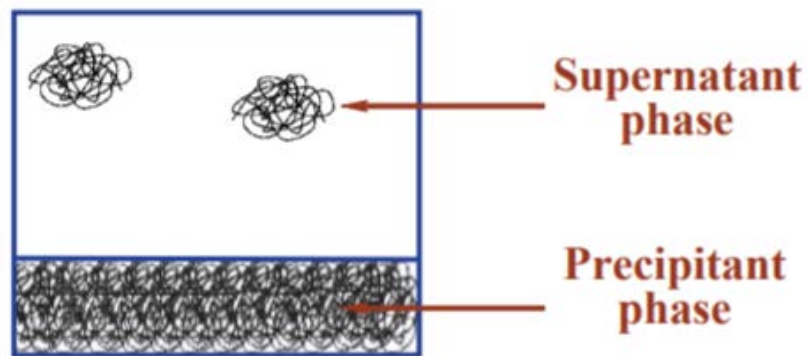
В полимерном расплаве этот эффект усиливается и приводит к полному экранированию объемных взаимодействий.

### Полимеры в плохих растворителях

В плохом растворителе (т.е., ниже  $\theta$ -точки) преобладает притяжение между мономерными звеньями. Уединенные цепи коллапсируют, образуя глобулы. В



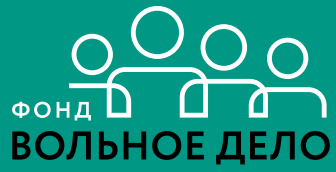
концентрированных растворах одновременно происходит расслоение на макроскопические фазы, которое можно рассматривать как межмолекулярный коллапс



*Рис.47 Фазы в растворе.*



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ