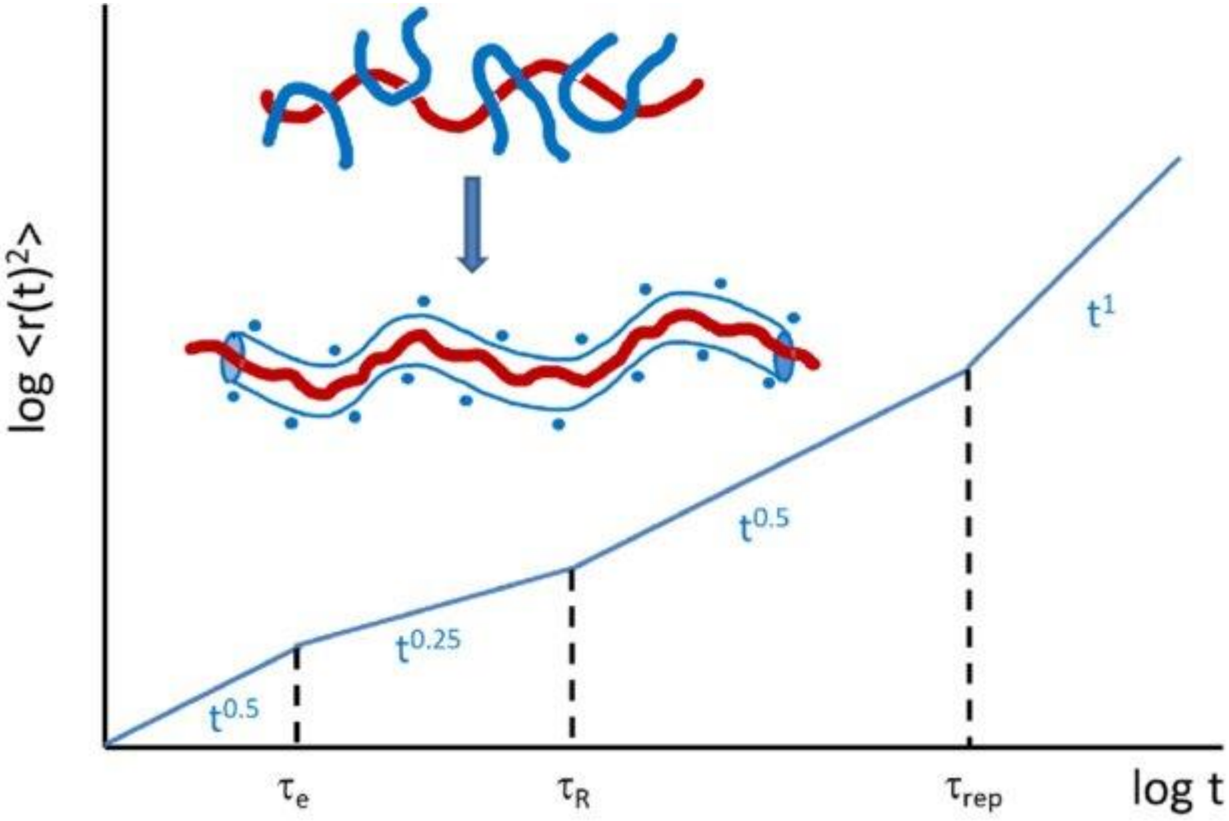
А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.

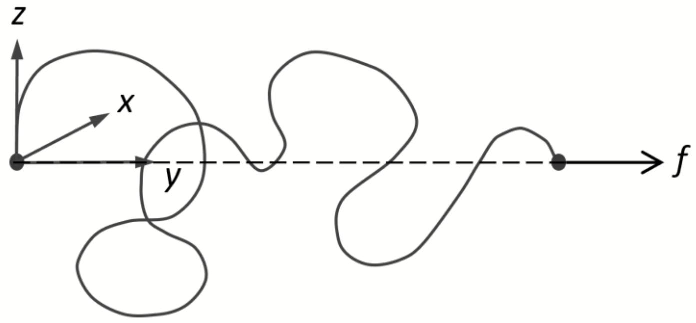


Динамика полимерных систем

Контрольные вопросы по предыдущей лекции.

1. Что такое фрактал и фрактальная размерность?
2. Как выглядит график R(s) для клубка/глобулы?
3. Какие характерные длины цепей основных биополимеров?
4. Какие функции выполняют полисахариды? Примеры?
5. Какие существуют основные виды белков?
6. Какие бывают уровни структурной организации белков?
7. Что такое парадокс Левинталя?
8. Какие функции выполняет РНК?
9. Что такое CRISPR-Cas9?
10. Что такое Hi-C?

Еще раз об упругости полимерных цепей



Принцип Больцмана: $S = k_B \ln W$

энтропия — число микросостояний $W \sim P_N(R)$

Свободная энергия: $E = U - TS$

$$E = k_B T \frac{3R^2}{2Na^2}$$

энергия взаимодействий = 0 для идеальной цепи

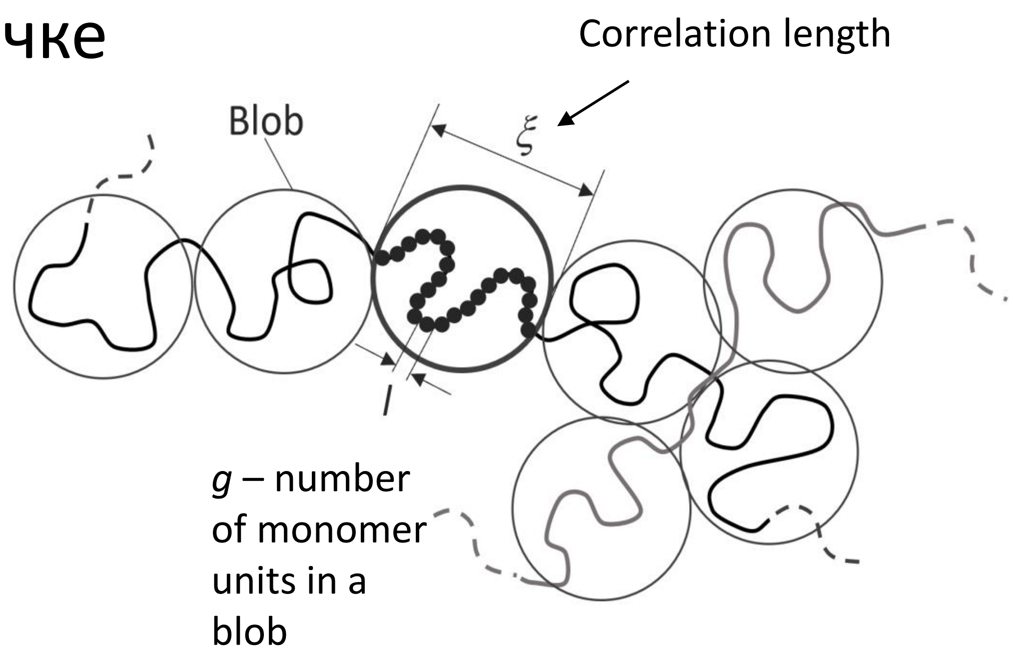
Закон Гука: $F = K\Delta x = \frac{\partial E}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$

Сила упругости — Модуль упругости

$$K = \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2 \cdot \text{м}}$$

$$\frac{3k_B T}{Na^2} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}^2}$$

Еще раз о понятии блоба на полимерной цепочке



Цепочка состоит из $\frac{N}{g}$ блобов.

На масштабах блоба: $\xi = lg^{\frac{3}{5}}$ - набухшая цепь.

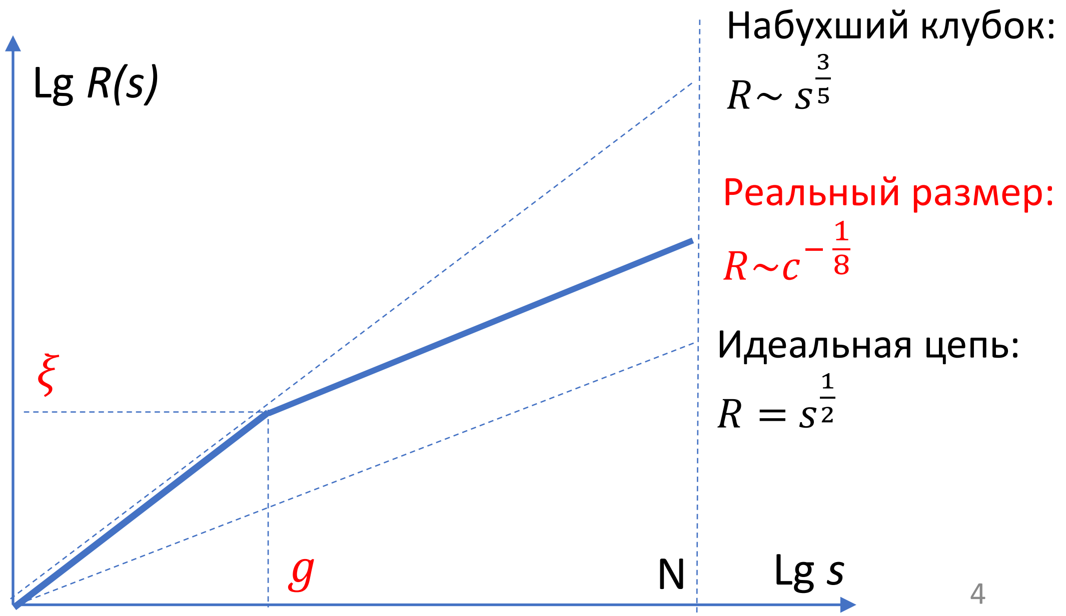
На масштабах всей цепи: $R = \xi\left(\frac{N}{g}\right)^{\frac{1}{2}}$ - гауссова цепь.

Разбавленный раствор: $\xi = R, \quad g = N$
Концентрированный раствор: $\xi = l, \quad g = l$

Полуразбавленный раствор

все зависит от концентрации *c:* $g^{-\frac{4}{5}} \sim c, g^{\frac{3}{5}} \sim \xi \implies$

$$g \sim c^{-\frac{5}{4}}, \qquad \xi \sim c^{-\frac{3}{4}}, \qquad R \sim c^{-\frac{1}{8}}$$



Диффузия маленькой коллоидной частицы

Эйнштейн 1905, Смолуховский 1906, Ланжевен 1908.

Теорема о равнораспределении (equipartition theorem):
на каждую степень свободы приходится 0.5kT

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = 2Dt$$

Уравнение Ланжевена:

$$ma = F_{friction} + F_{random}$$

Трение о растворитель   Случайная сила

$$m\frac{d^2}{dt^2}\bar{r} = -\gamma\frac{d}{dt}\bar{r} + B\xi$$

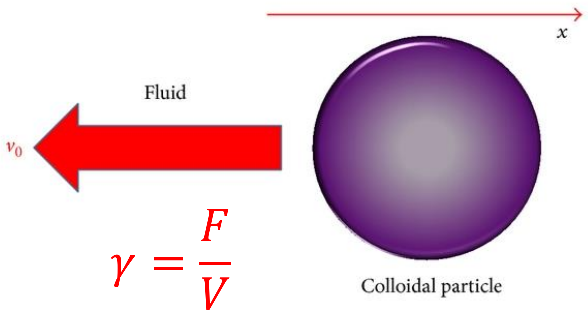
Коэф.трения

$$B = \sqrt{2\gamma k_B T}$$

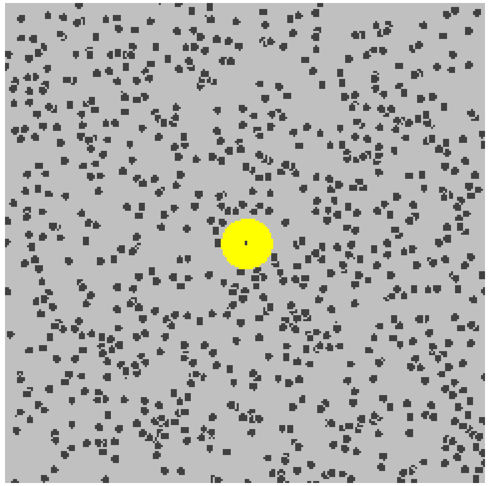
$$D = \frac{k_B T}{\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Формула Стокса:

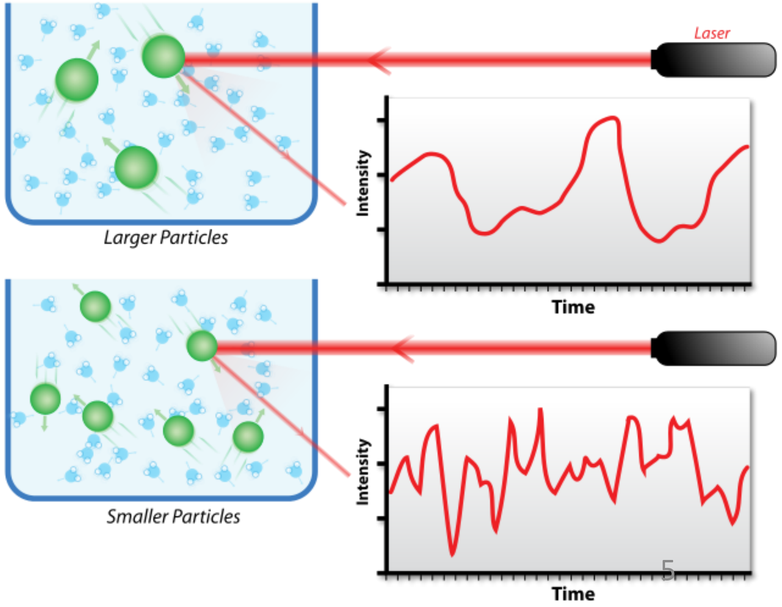
$$F = 6\pi\eta r V$$



$$\gamma = \frac{F}{V}$$

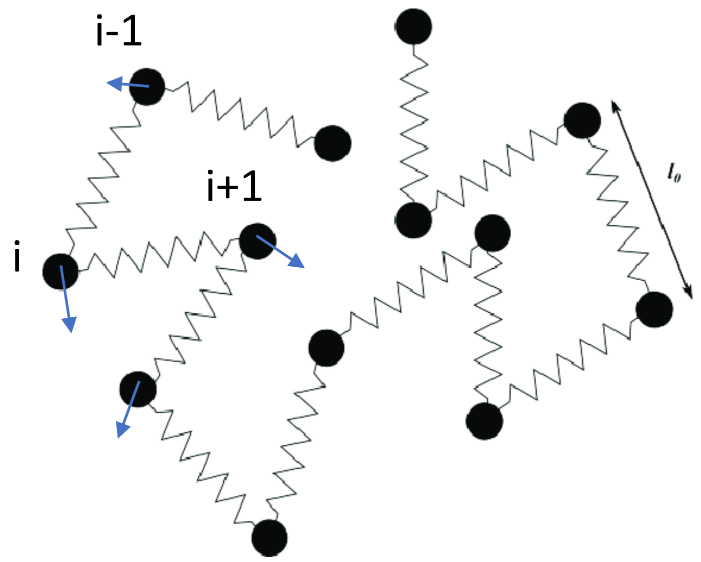


Эксперименты по динамическому светорассеянию (DLS)



Полимеры: модель Рауза (1953)

- Идеальная полимерная цепочка (нет никаких взаимодействий).
- Неподвижный растворитель.



$$ma = F_{friction} + F_{elastic} + F_{random}$$

Трение о растворитель

Соединение с соседними звеньями

Случайная сила

$$m\frac{d^2}{dt^2}\bar{r} = -\gamma\frac{d}{dt}\bar{r} + \kappa[(\bar{r}_{i+1} - \bar{r}_i) + (\bar{r}_{i-1} - \bar{r}_i)] + B\xi$$

Масса и скорость малы

Упругость пружинки зависит от температуры

Далее решаем систему из 3N уравнений, переходя в Фурье-пространство и выделяя нормальные моды с максимальным временем релаксации τ^*.

$$D_R = \frac{k_B T}{N\gamma} \sim N^{-1}$$

Коэф. диффузии в N раз меньше чем одного мономера

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$$

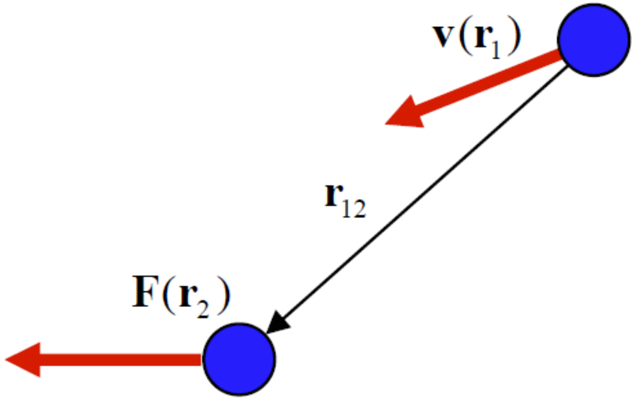
Смещение одного звена очень заторможено

$$\tau_R = \frac{N^2 a^2 \gamma}{k_B T} \sim N^2$$

Время релаксации цепочки как целого быстро растет с N

Полимеры: модель Зимма (1956)

Дополнительно учитывает вовлечение растворителя.
Весь растворитель движется внутри клубка вместе с ним.



$$\gamma \frac{d}{dt}\bar{r}(n,t) = \int_1^N dm\widetilde{H}(\bar{r}(n,t) - \bar{r}(m,t))\left[\frac{3k_BT}{a^2}\frac{\partial^2}{\partial m^2}\bar{r}(m,t) + B\xi(m,t)\right]$$

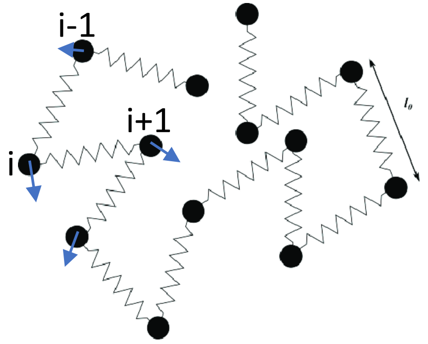
Гидродинамические взаимодействия задаются с помощью «тензора Озина» **H** - связывает скорость частицы в координате $\bar{r}(n,t)$ с силой в координате $\bar{r}(n,t)$.

$$D_Z = \frac{k_BT}{\eta_0 a N^{1/2}} \sim N^{-\frac{1}{2}}$$

$$\tau_Z = \frac{\eta_0}{k_BT} a^3 N^{3/2} \sim N^{\frac{3}{2}}$$

Коэф. диффузии такой же как у сплошного шара размером $N^{1/2}$

Время релаксации быстрее чем у модели Рауза



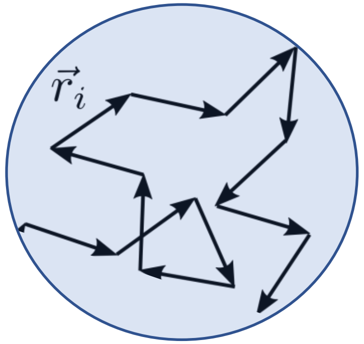
Рауз

Идеальная цепочка
Неподвижный растворитель

$$D_R \sim N^{-1} \qquad \tau_R \sim N^2$$

Модель хорошо подходит для расплавов и концентрированных растворов коротких цепочек

Зимм



Идеальная цепочка
Растворитель движется вместе с цепочкой

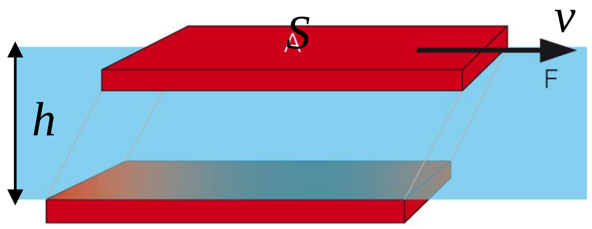
$$D_Z \sim N^{-\frac{1}{2}} \qquad \tau_Z \sim N^{\frac{3}{2}}$$

Модель хорошо подходит для разбавленных растворов в хорошем или Θ-растворителе

Вязкость

Термин из физической химии. Паскали или Пуазы.
Отвечаем на вопрос о сопротивлении при постоянном течении.

Стационарный поток:



Закон Ньютона-Стокса

$$\vec{F} \sim -\frac{\vec{v} \cdot S}{h}.$$

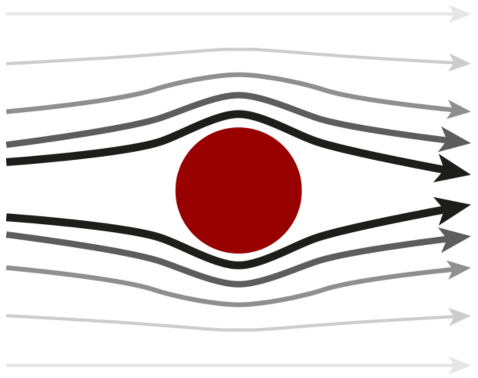
Вязкость η – коэф.пропорциональности

масло

вода

Материал	Значение вязкости
Газ/воздух	0.01 mPas to 0.02 mPas / 0.018 mPas
Вода при 0 °C/100 °C	1.8 mPas/ 0.28 mPas
Молоко, кофе	2 mPas to 10 mPas
Оливковое масло	100 mPas
Моторное масло 10W-30, 100 °C	20 mPas
Полимеры	10 mPas to 1 MPas
Битум при 0 °C	1 MPas

Вязкость суспензии/дисперсии: **формула Эйнштейна**



$$\eta = \eta_0(1+2.5\varphi)$$

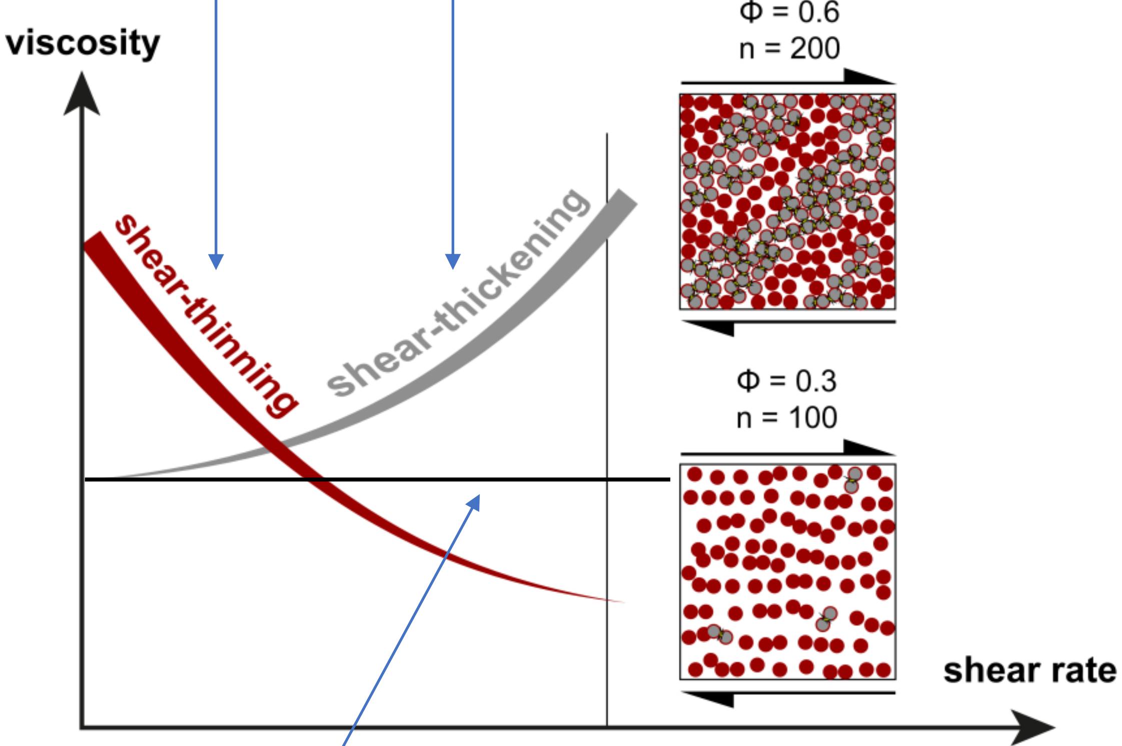
Вязкость чистого раствора

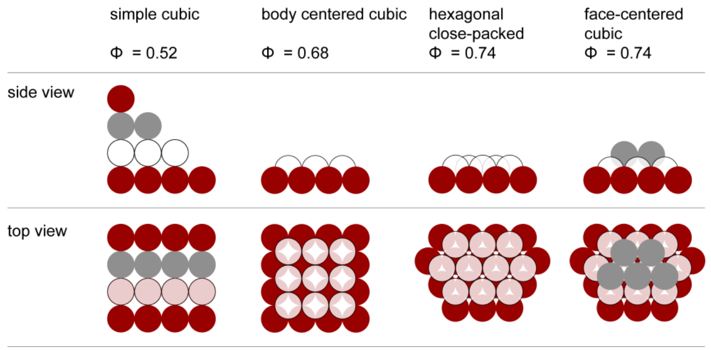
Объемная доля наполнителя

Вязкость идеальных и неидеальных жидкостей

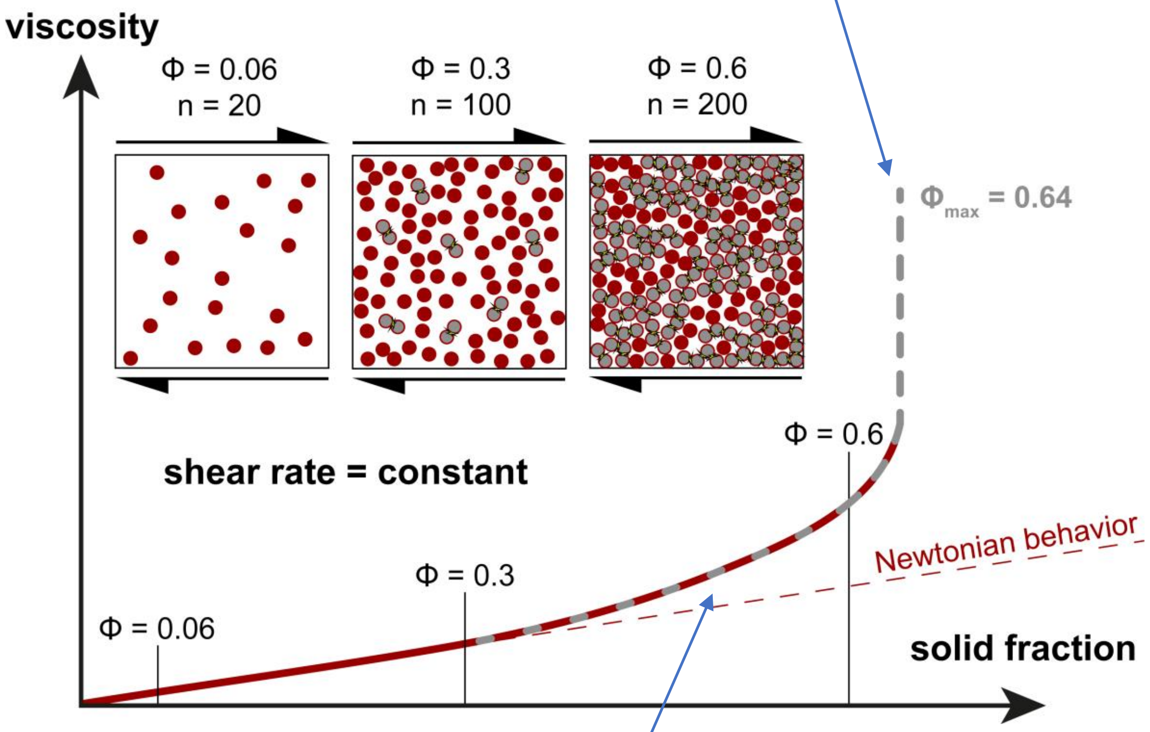
Псевдопластическая жидкость

Дилатантная жидкость





Максимальная плотность упаковки



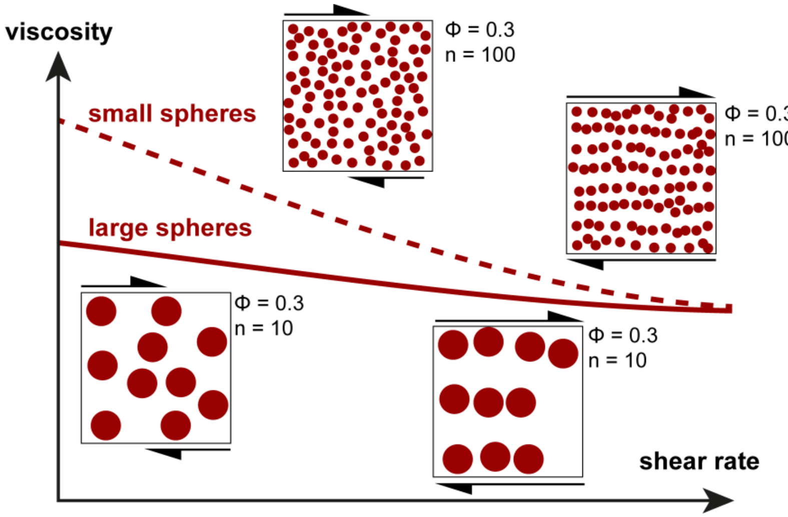
Идеальная жидкость: вязкость не зависит от скорости сдвига и давления (подчиняются законам Пуазейля и Ньютона)

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta l}(p_1 - p_2) = \frac{\pi d^4}{128\eta l}\Delta p, \qquad \vec{F} \sim -\frac{\vec{v}\cdot S}{h}.$$

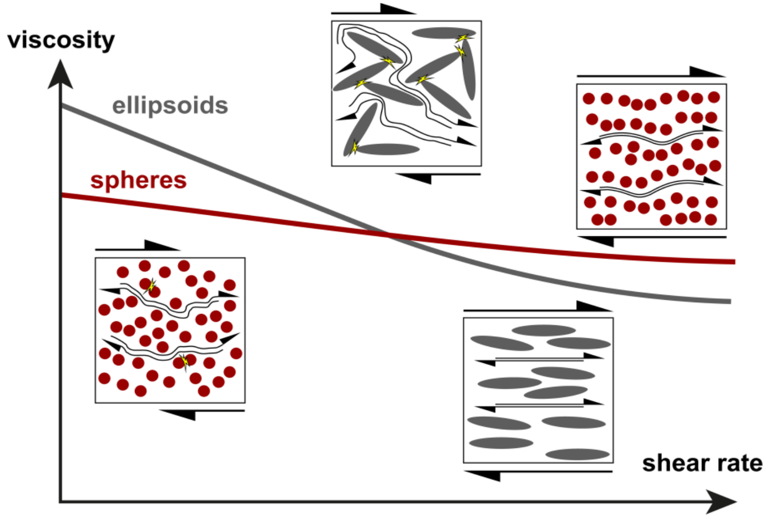
Вклад от столкновений между частицами

Вязкость сложных суспензий

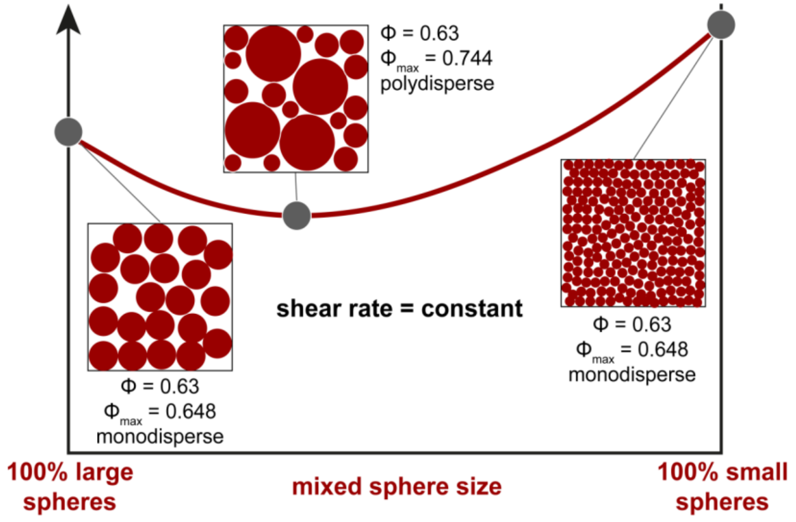
Влияние размера частиц



Влияние формы частиц



Смесь частиц разного размера



Вязкость разбавленных растворов

Работает модель Зимма

Обычно применяются производные общей вязкости:

Удельная вязкость $\eta_s = (\eta - \eta_0)/\eta_0$, где η_0 – вязкость чистого растворителя.

Характеристическая вязкость $[\eta] = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$, где c – концентрация полимера.

Формула Эйнштейна $\eta = \eta_0(1+2.5\varphi)$, $\varphi = \frac{c}{N}\frac{4}{3}\pi R^3$

Кол-во сфер   Объем 1 сферы

$$[\eta] = 2.5\frac{\varphi}{c} \sim \frac{R^3}{N}$$

Представим себе что полимерные клубки – непроницаемые шары радиуса R:

$R \sim N^{\frac{1}{3}}$ для глобулы, $R \sim N^{\frac{1}{2}}$ для Θ-растворителя, $R \sim N^{\frac{3}{5}}$ для хорошего растворителя. Тогда:

$$[\eta] \approx const \qquad [\eta]_\theta \approx N^{\frac{1}{2}} \qquad [\eta] \approx N^{\frac{4}{5}}$$

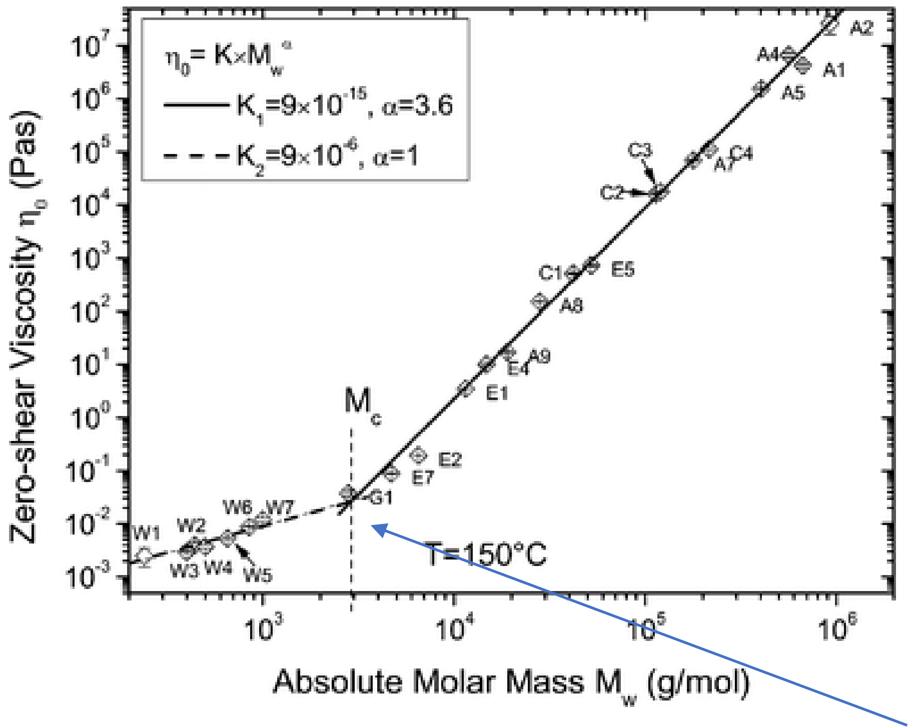
Уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = \text{К}\, N^{\alpha}$$

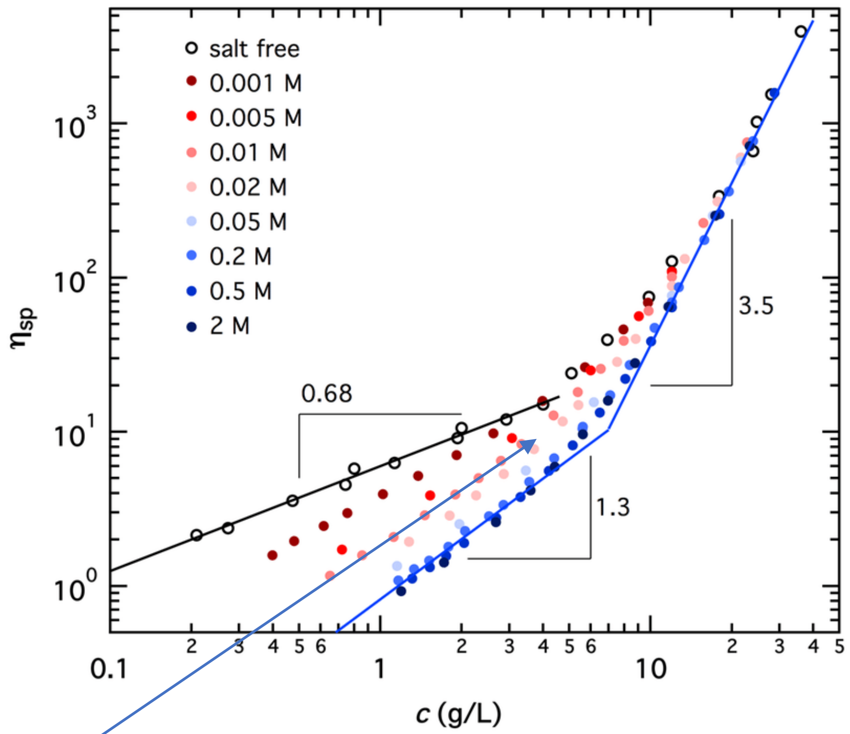
Экспериментальные значения α в диапазоне 0.5-1.0

Как все это выглядит в экспериментах?

Зависимость от молекулярной массы



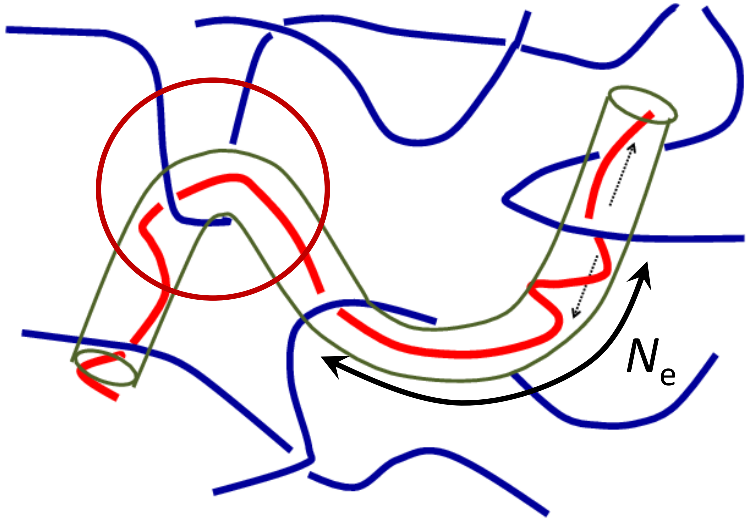
Зависимость от концентрации



Что здесь происходит?

Что будет, если увеличить длину цепей и/или их концентрацию? Придется учитывать взаимодействия. В виде зацеплений.

Не зафиксированное во времени и пространстве топологическое ограничение на подвижность цепи, обусловленное нефантомностью цепей.



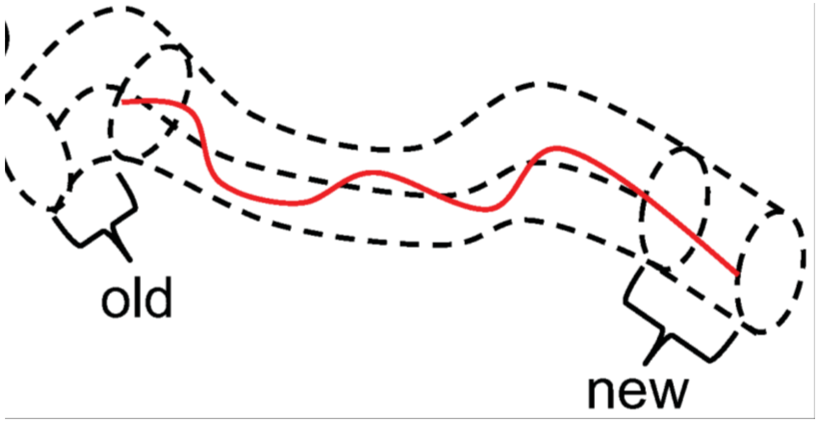
N_e – длина зацеплений. Расстояние вдоль по цепи между соседними зацеплениями. Зависит от жесткости, концентрации, нет строгого определения в теории и эксперименте. Для расплава гибких цепей $N_e \approx 20$

Зацепления и теория рептаций.

Работает модель Рауза

П.Ж. де Жен, М. Дои и С.Эдвардс, 1970-е.

Цепочка располагается в «трубке зацеплений» диаметром d, может двигаться поперек в пределах этой трубки и неограниченно вдоль нее. Это называется «рептации».



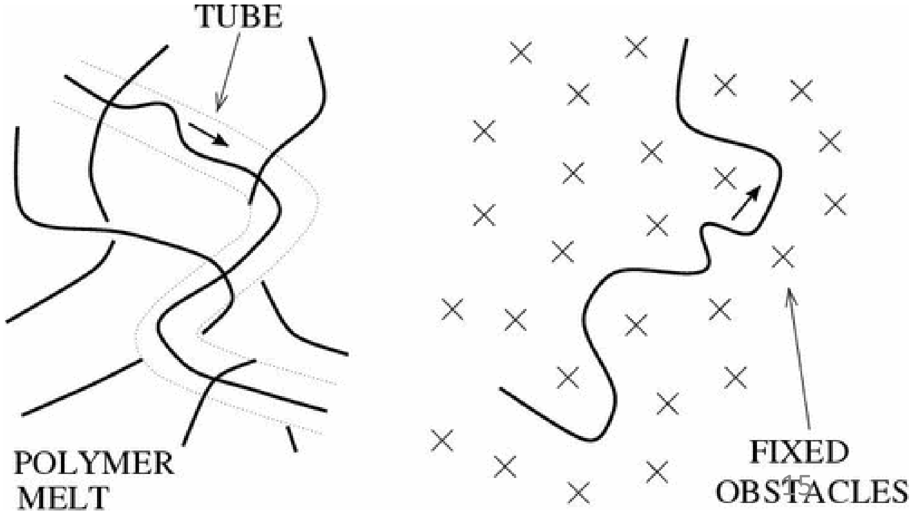
NB: Характерное время релаксации зацеплений соседними цепями меньше, чем время выползания цепи из трубки этих зацеплений.

Диаметр блоба=трубки $d = aN_e^{1/2}$, кол-во блобов N/N_e

Длина трубки $L=(N/N_e)d=aN\, N_e^{-1/2}$, диффузия вдоль трубки $L^2=\tau^* D_R$

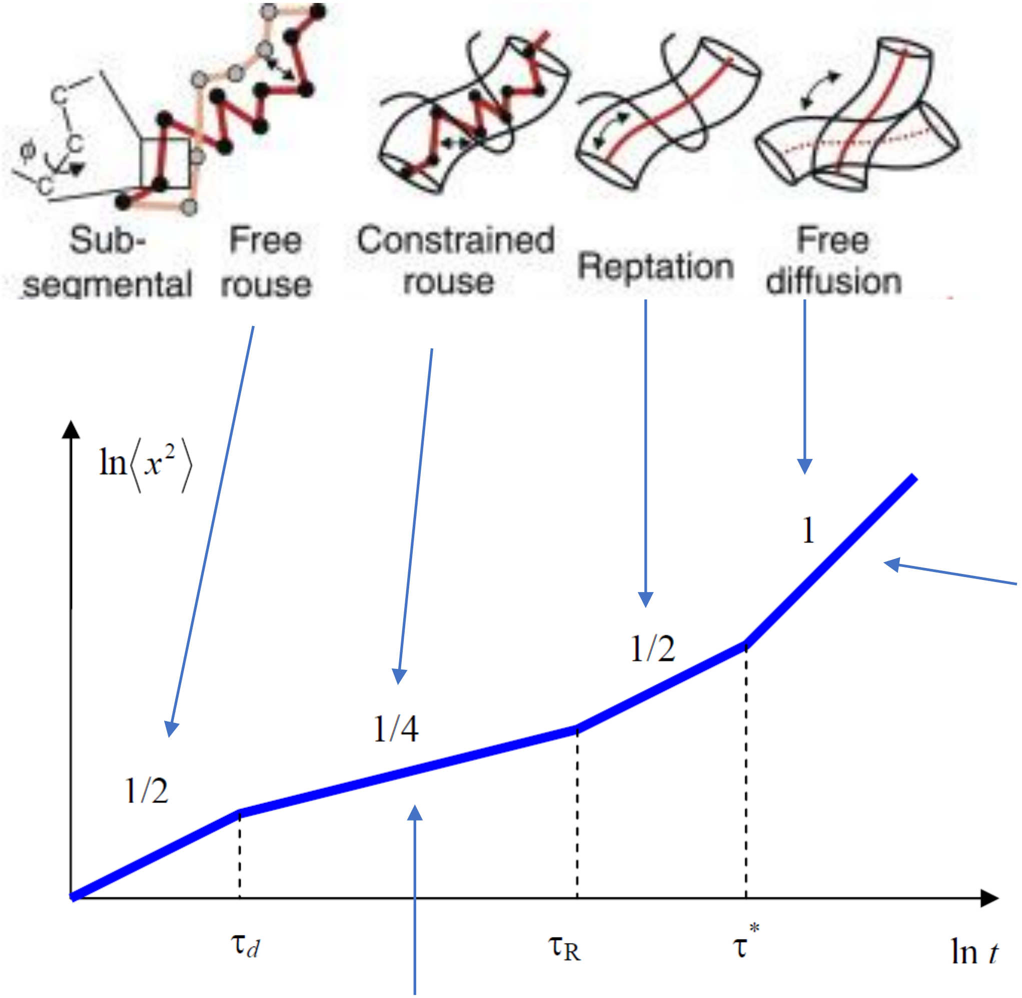
$\tau^* = L^2/D_R = a^2N^2N/N_e \sim \frac{N^3}{N_e}$

Экспериментально наблюдается $\eta \sim N^{3.4}$



Полная картина: разное поведение на разных масштабах.

NB: в логарифмическом масштабе.



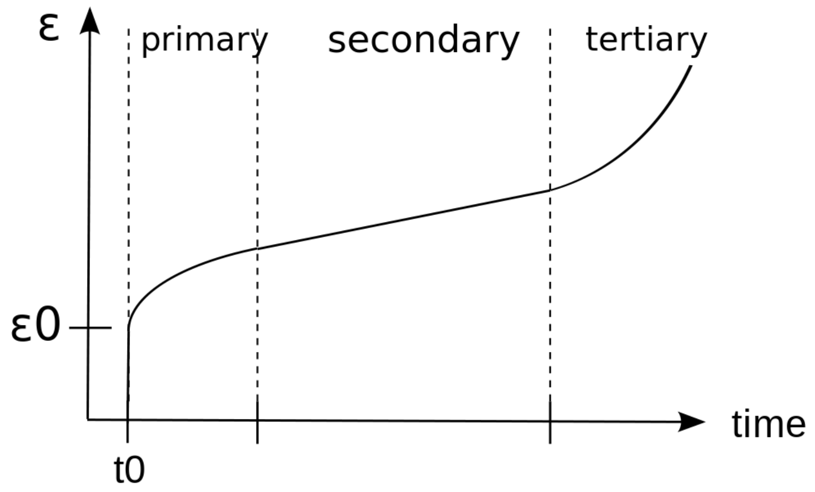
течение

Модель Рауза вдоль траектории случайного блуждания трубки – самый медленный режим

Реакция на постоянную силу.

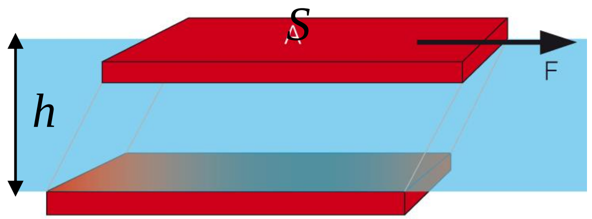
Creep test

Ползучесть - медленная, происходящая с течением времени, деформация твёрдого тела под воздействием постоянной нагрузки



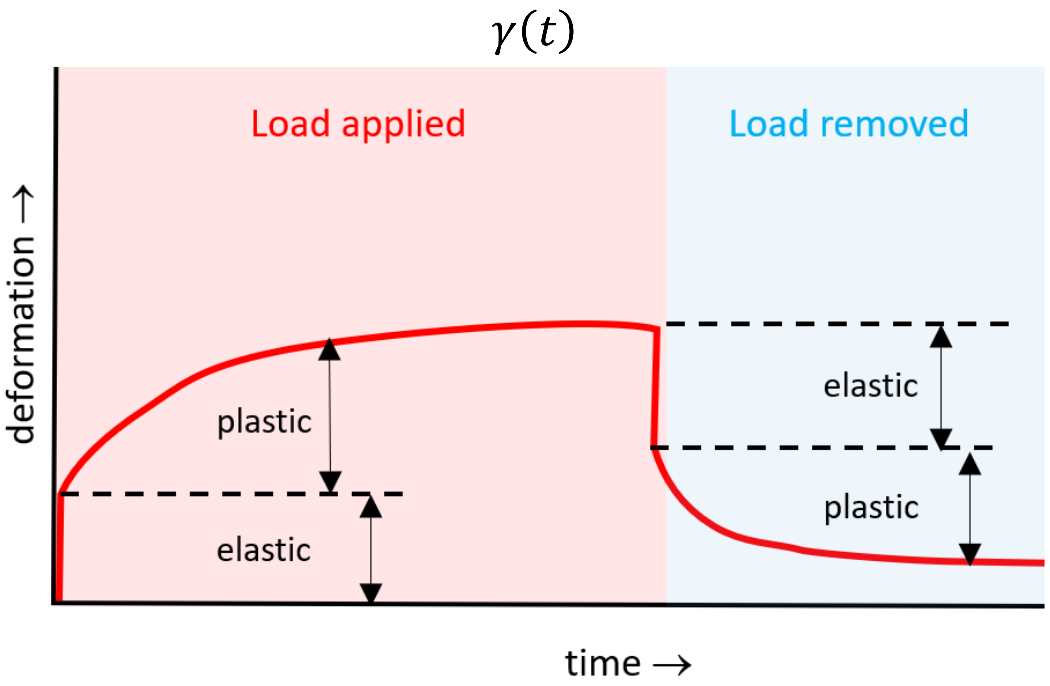
Справедлива как для аморфных, так и для кристаллических тел, при этом могут быть разные молекулярные механизмы податливости, основные:

- Диффузионный (в аморфных полимерах)=рептационный
- По межзеренным границам (в кристаллических полимерах)
- Перекристаллизация и т.д.



$$\gamma(t) = \sigma J(t)$$

функция податливости (ползучести)

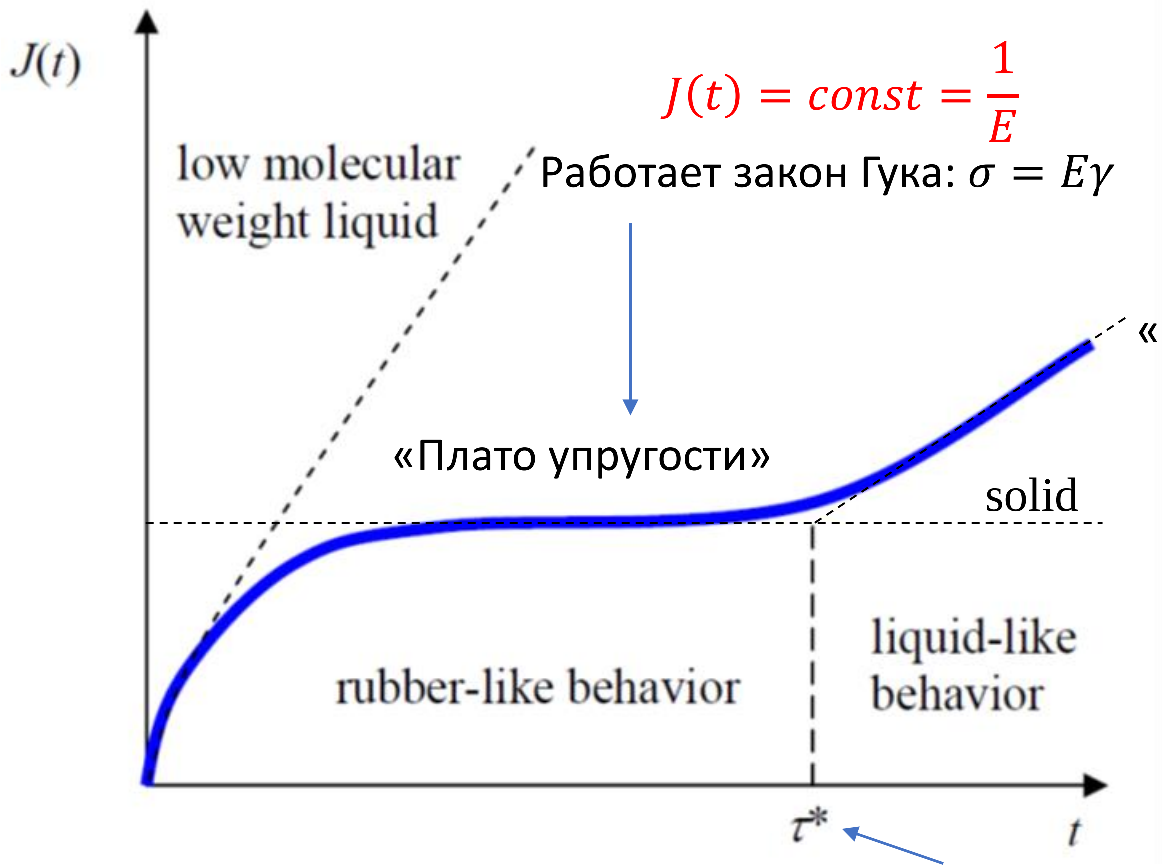


Вязкоупругость: типичное поведение полимерной системы

$\gamma(t) = \sigma J(t)$

функция податливости (ползучести)

Упругое тело на малых временах, вязкотекучее на больших. +“Handgum”



$J(t) = const = \frac{1}{E}$

Работает закон Гука: $\sigma = E\gamma$

«Плато упругости»

$J(t) \sim J_1 t = \frac{t}{\eta}$

Работает закон Ньютона-Стокса: $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

«Вязкое течение»

$$\eta = \tau^* E \sim \frac{N^3}{N_e^2}$$

$\frac{N^3}{N_e}$ $\frac{k_B T}{N_e}$

$$D = \frac{R^2}{\tau^*} \sim \frac{N_e}{N^2}$$

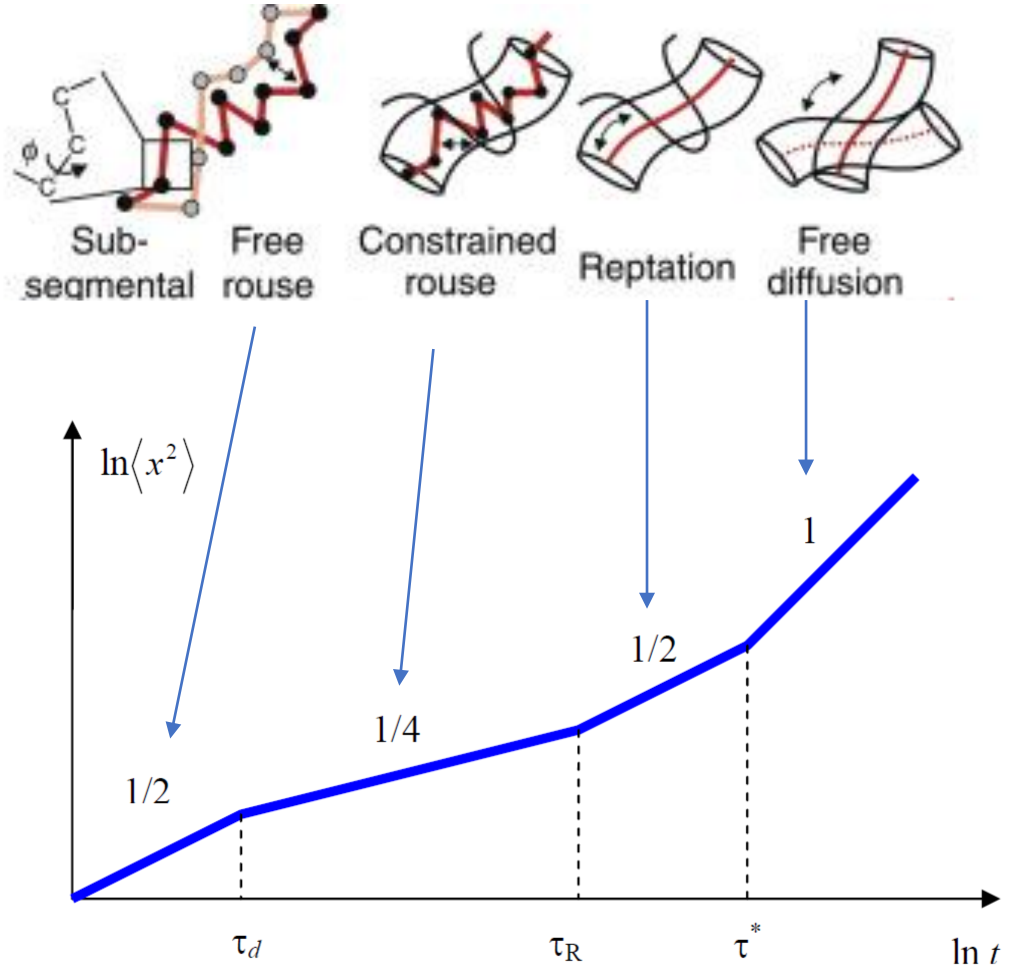
Диффузия цепи как целого

максимальное время релаксации = время рептации!

Динамика переходит в механику: reptation vs. creep

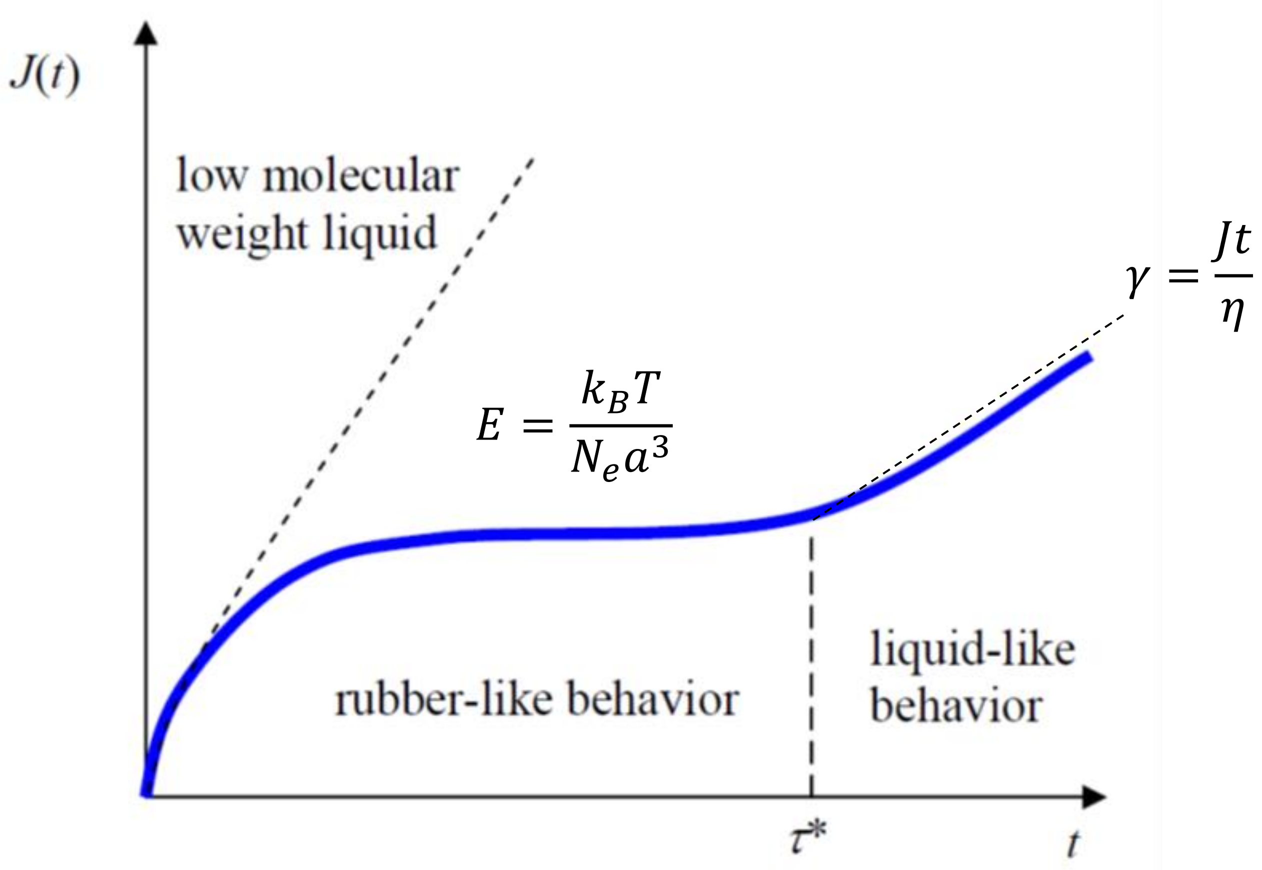
Среднеквадратичное отклонение

NB: в логарифмическом масштабе.



Смещение при постоянном напряжении

NB: в линейном масштабе.



Контрольные вопросы:

Что такое модель Рауза? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?
Что такое модель Зимма? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?
Чему равна вязкость коллоидной дисперсии твердых частиц радиуса R?
Чему равна вязкость полимерного раствора? Что такое формула Марка-Куна-Хаувинка?
Что такое зацепления и рептации? Чему равно характерное время рептаций?
Чему равны диаметр и длина трубки зацеплений?
Что такое вязкоупругость? Как выглядит кривая податливости полимерной системы?
Чему равен модуль на плато упругости?
Как вязкость расплава зависит от длины полимера? А от длины зацеплений?
Чему равен коэф.диффузии цепей в расплаве?