

Введение

в науку о полимерах

# Литература.

1. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, “Физика в мире полимеров”, библиотечка “Квант”, Москва, Наука, 1989.
2. А.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.

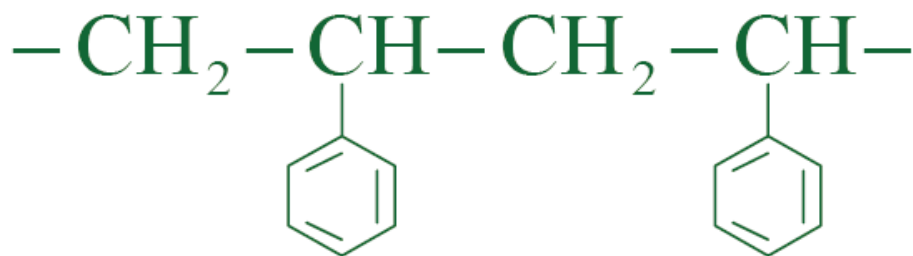
# Что такое полимер?

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  $N \sim 10^9 - 10^{10}$ .



полиэтилен



полистирол



поливинилхлорид

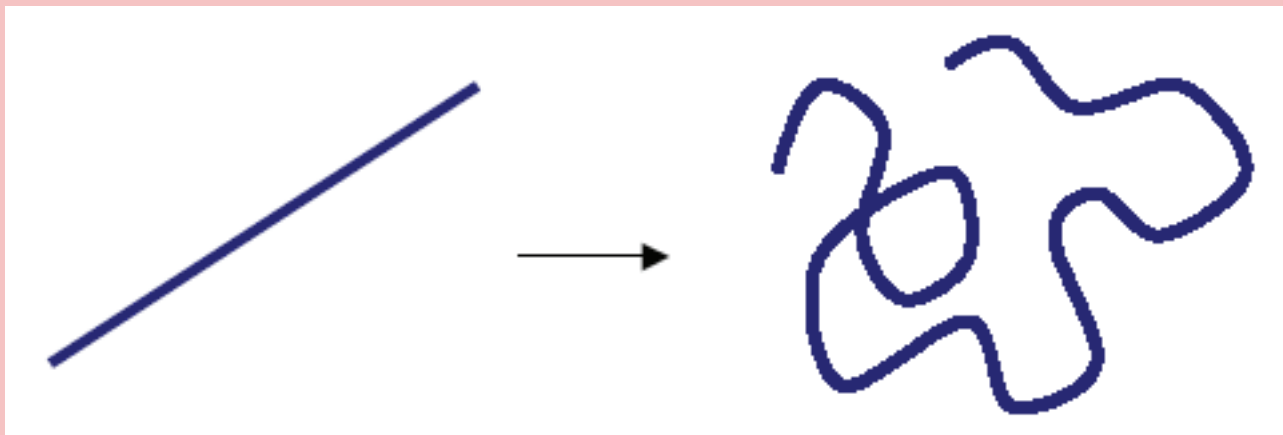
# Длинные полимерные цепи.



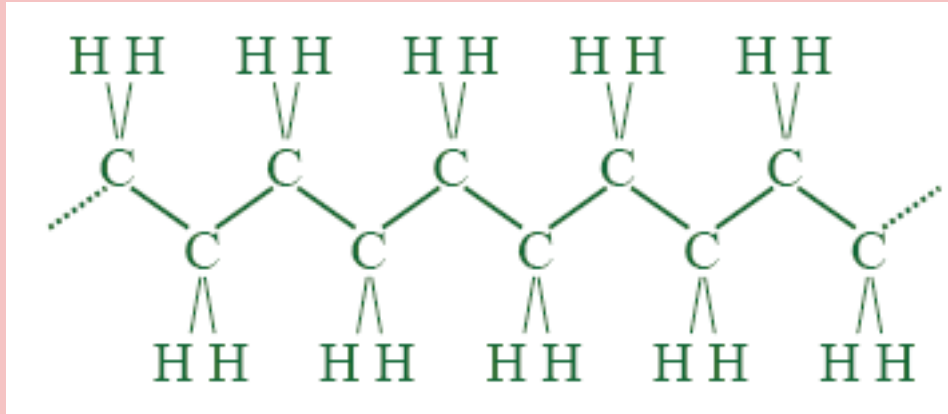
Электронная фотография бактериальной ДНК, частично выпущенной из нативной клетки (*Dictionary of Science and Technology*, Christopher Morris, ed., San Diego, CA: Academic Press, 1992).

# 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 энтропией**.
3. Полимерные цепи, как правило, **гибкие**:



# Гибкость полимерной цепи.

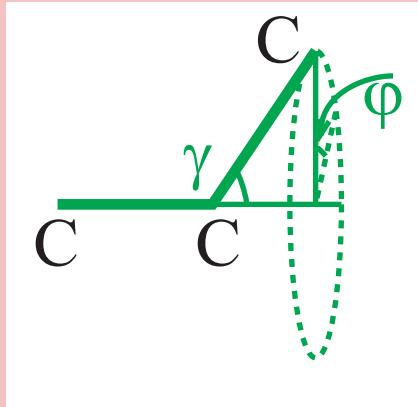


Конфигурация **линейного транс-зигзага**, показанная на рисунке, соответствует минимуму потенциальной энергии полиэтилена. Таким образом, она является равновесной при  $T = 0$ .

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

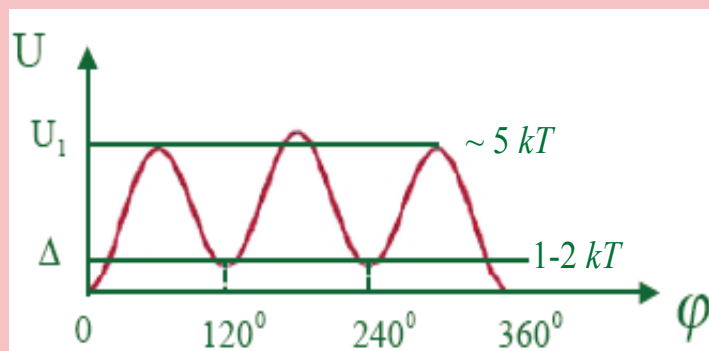
$$p(U) \sim \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

# Поворотно-изомерный механизм гибкости.



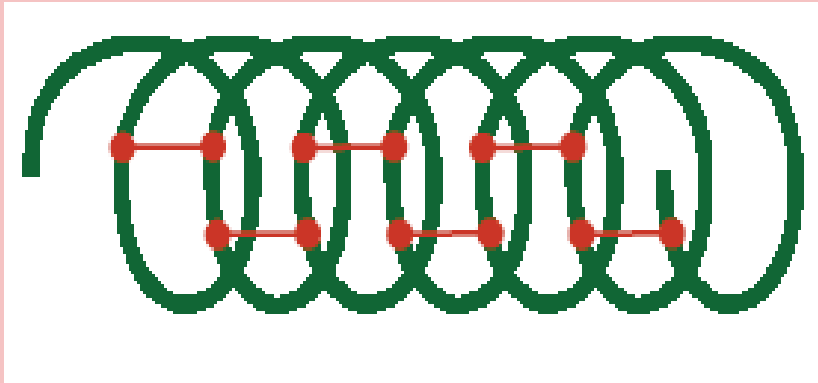
В полимерных цепях, состоящих из углеродных молекул, связанных одинарными связями, валентный угол  $\gamma$  практически не флуктуирует (для различных цепей он лежит в пределах  $50^\circ < \gamma < 80^\circ$ ).

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

# Персистентный механизм гибкости.



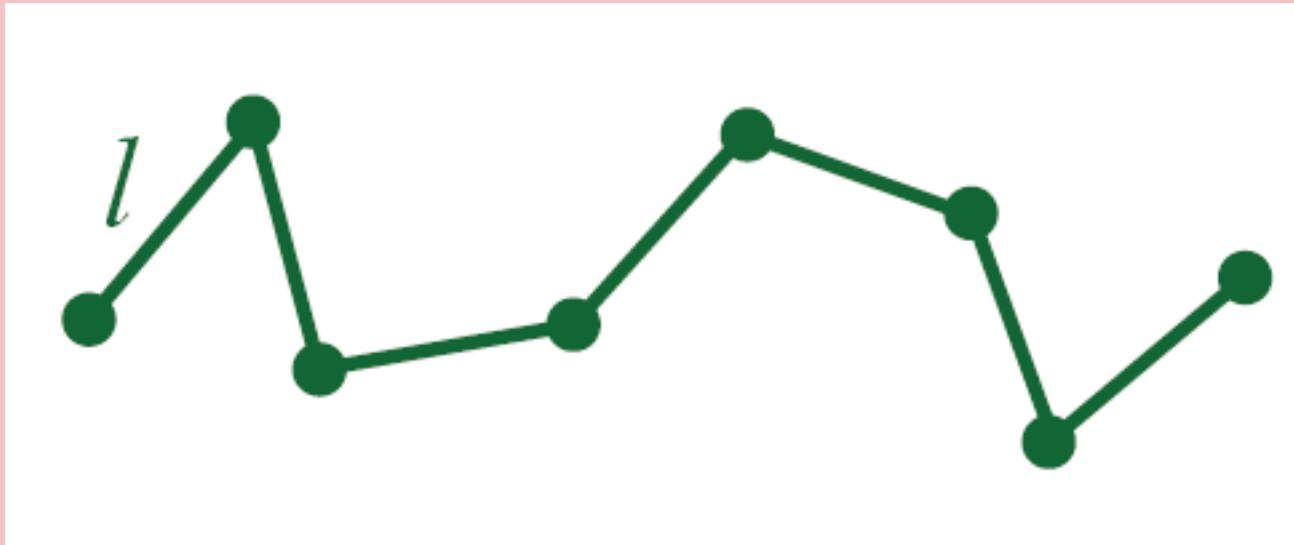
В случае, когда поворотная изомерия невозможна (например, в  $\alpha$ -спиралях белков или в ДНК) гибкость возникает за счет **накопления малых тепловых колебаний** атомов вокруг их равновесных положений.

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**. По сути, он аналогичен гибкости однородного эластичного цилиндра.

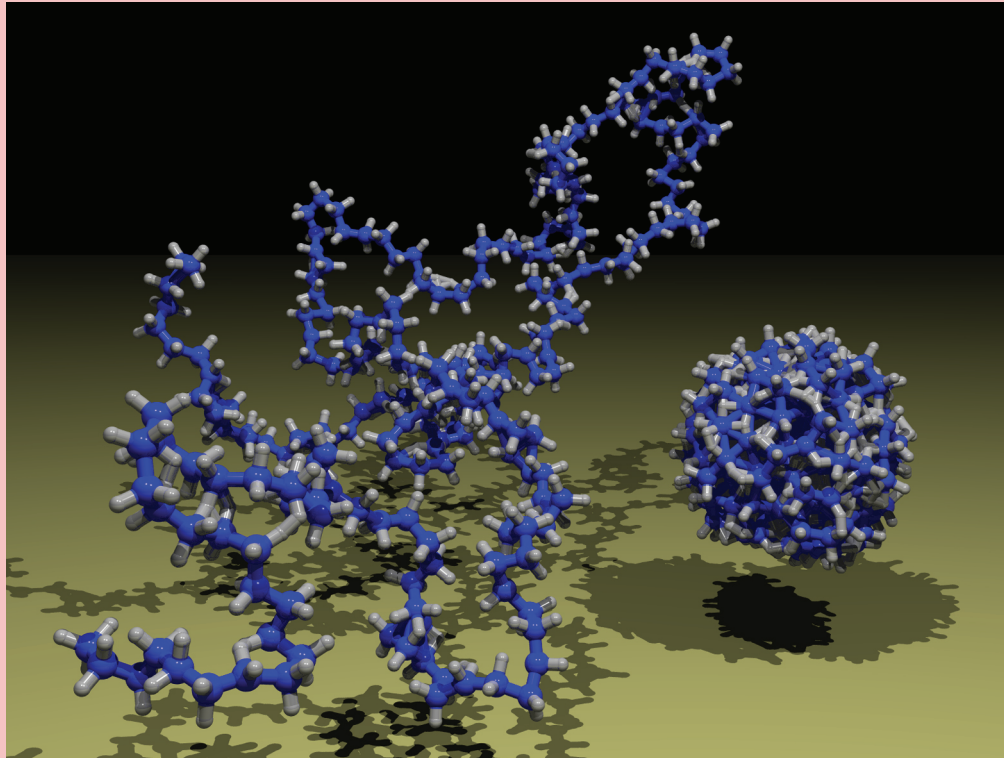


# Свободно-сочлененный механизм гибкости.



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.

# Вид полимерного клубка.

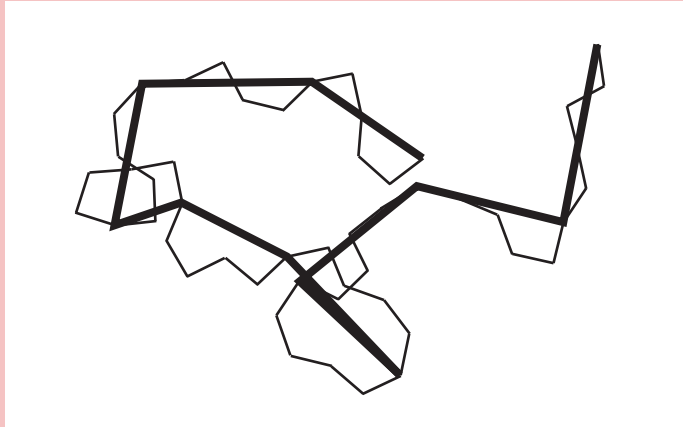


Объемная доля, занятая полимером, **очень мала**, в клубке очень много “**пустых мест**”.

Траектория цепи подобна траектории **броуновской частицы**.

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

# Самоподобие и скейлинговые законы в полимерах.



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

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  $N \rightarrow N/g, R \rightarrow R/f(g)$  они переходили в себя. При этом можно показать, что  $f(g) = g^v$ , где  $v$  - некоторое число.

# 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

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

$$M_n = \sum Mp(M)$$

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

где  $M_n$  и  $M_w$  называются среднечисловой и средневесовой молекулярными массами, соответственно.

# Типы полимерных молекул:

## 1. Гомополимеры и сополимеры.

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

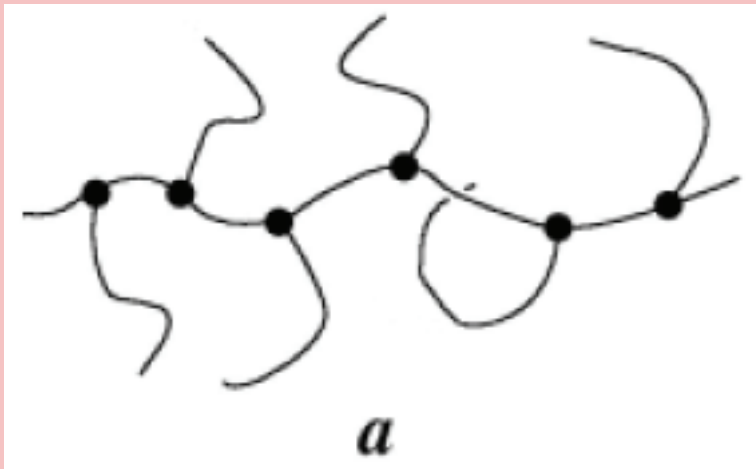
**Сополимеры** - полимеры, состоящие из разных типов звеньев. Так, белки составлены из 20 аминокислот, ДНК - из 4 остатков нуклеиновых кислот.

Последовательность звеньев в цепи сополимера называют его **первичной структурой**.

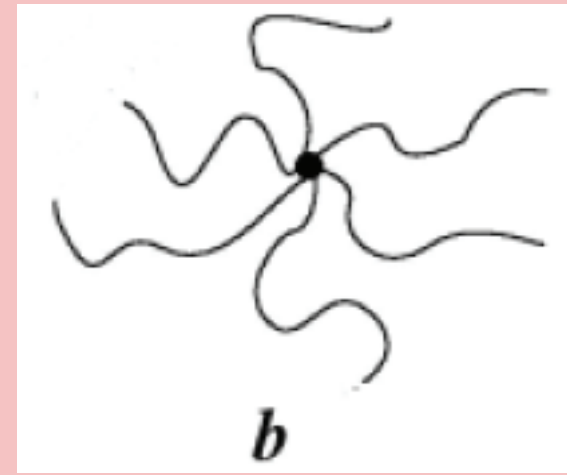
Различают сополимеры с регулярной и случайной первичной структурой.

# Типы полимерных молекул:

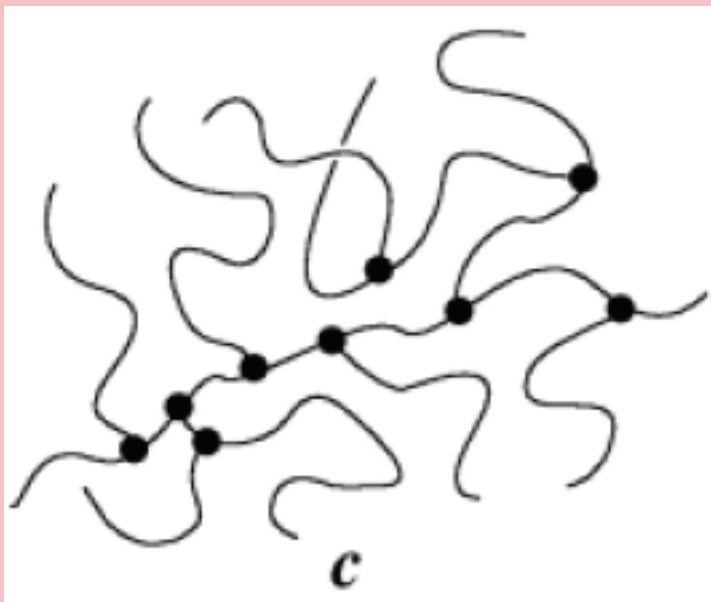
## 2. Разветвленные полимеры.



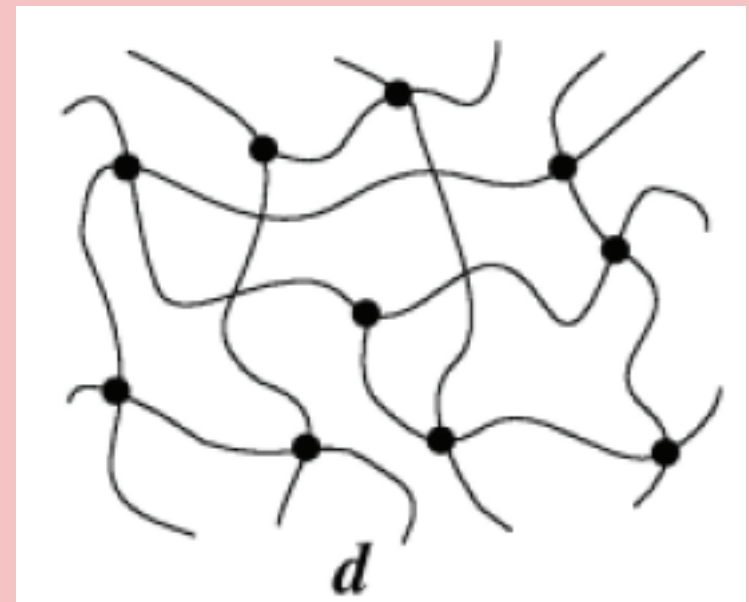
a) гребенки



b) звезды



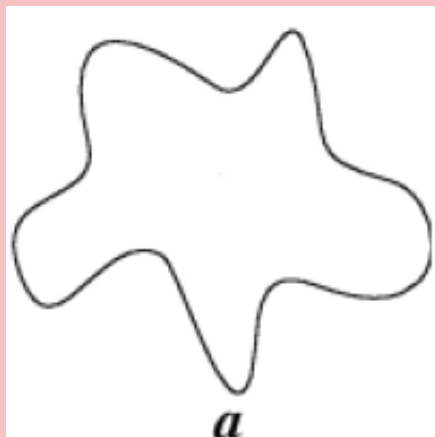
c) случайно-разветвленные



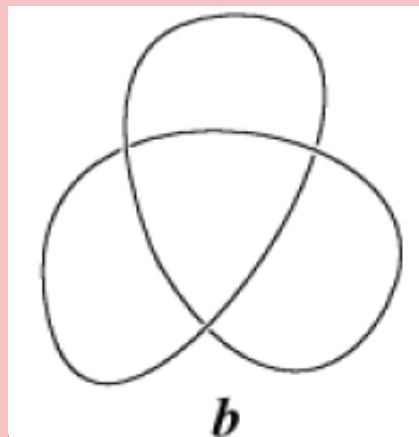
d) полимерные сетки

# Типы полимерных молекул:

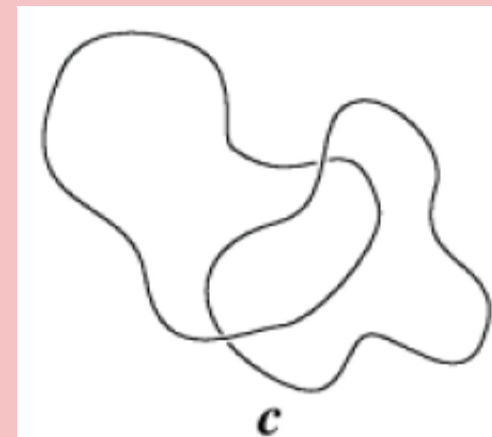
## 3. Кольцевые полимеры.



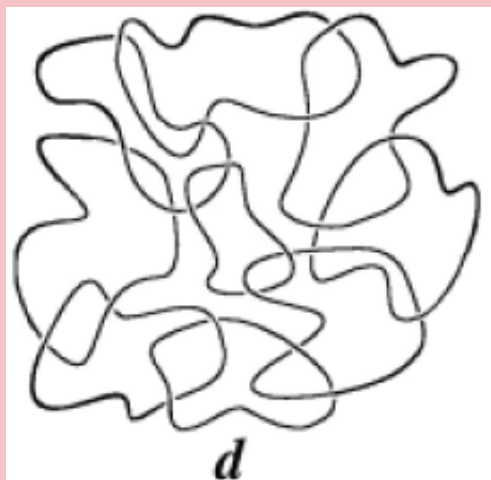
а) кольцевая молекула без узлов



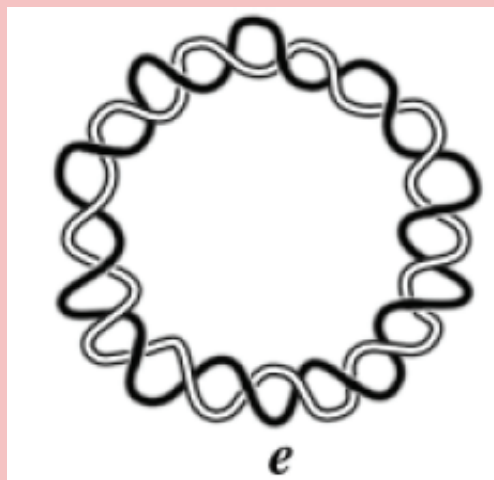
б) узел



с) зацепленные кольца

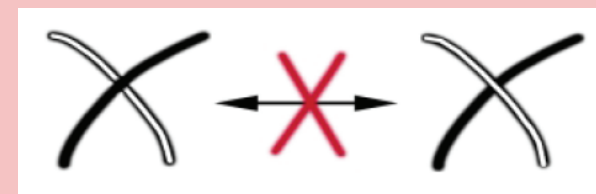


д) “олимпийский” гель



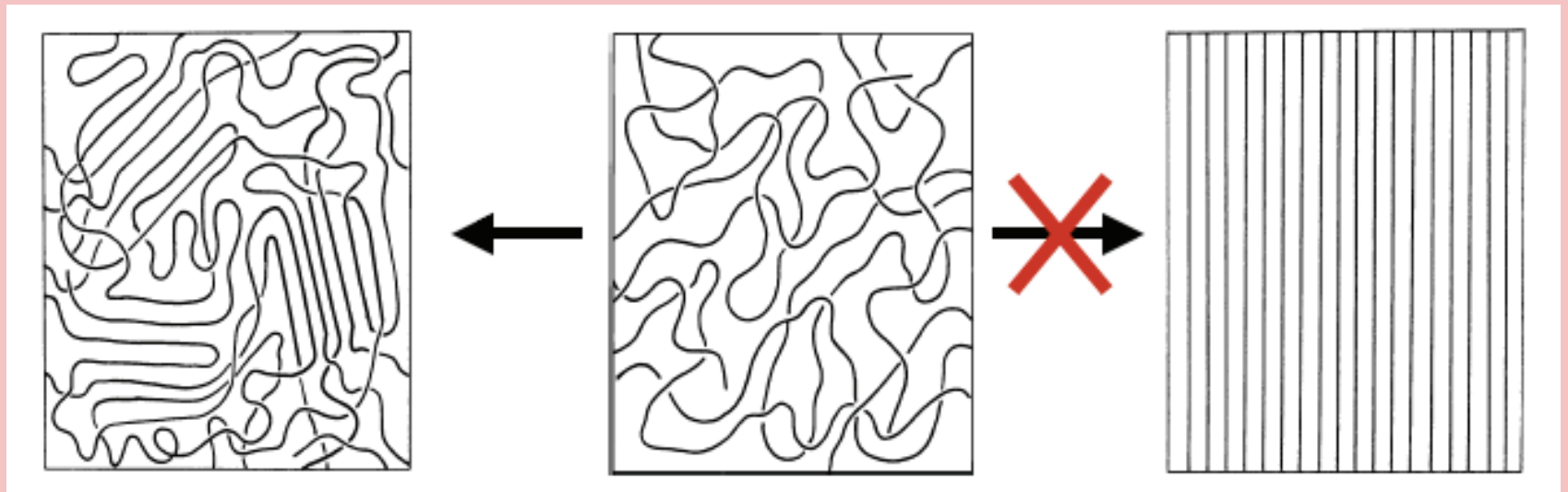
е) двойная спираль из двух комплементарных цепей

Топологические ограничения:



# Агрегатные состояния полимеров.

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



частично кристал-  
лизованный полимер

жидкость  
(расплав полимера)

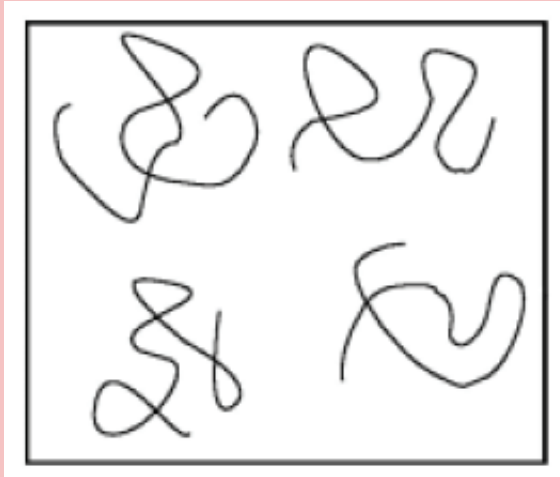
идеальный  
кристалл

Классификация состояний полимеров:

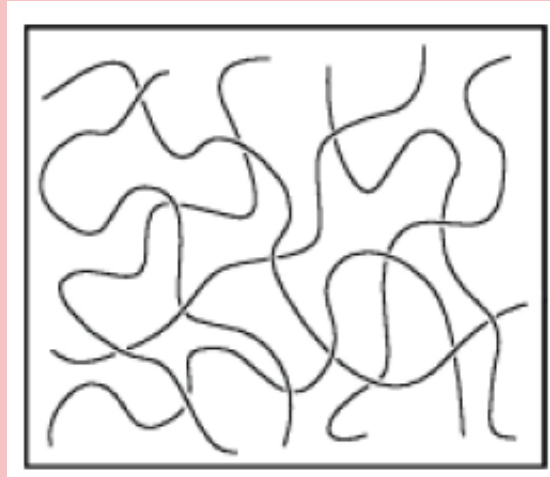
1. **Частично кристаллическое** состояние
2. **Вязкоупругое** состояние (полимерный расплав)
3. **Высокоэластичное** состояние (напр., **резины**)
4. **Стекло** (напр., стекла **полистирола**, **полиметилметакрилата**)



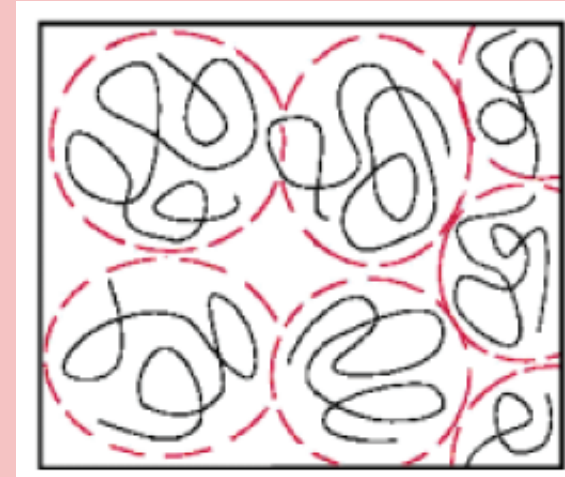
# Полимерные растворы.



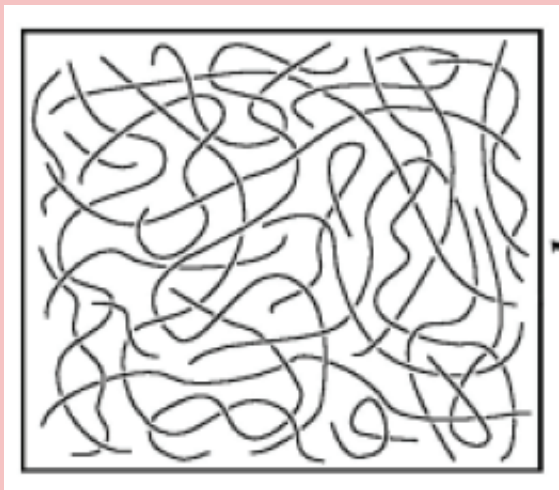
разбавленный  
раствор



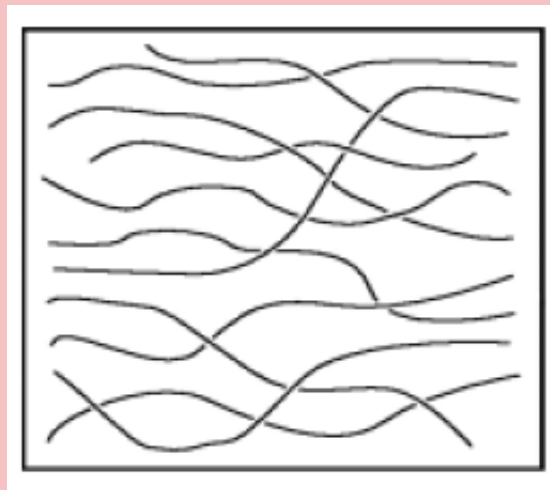
полуразбавленный  
раствор



переход (**кроссовер**)  
от разбавленного к  
полуразбавленному  
режиму



концентрированный  
раствор (расплав)



жидкокристаллический  
порядок в растворе

# 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*”