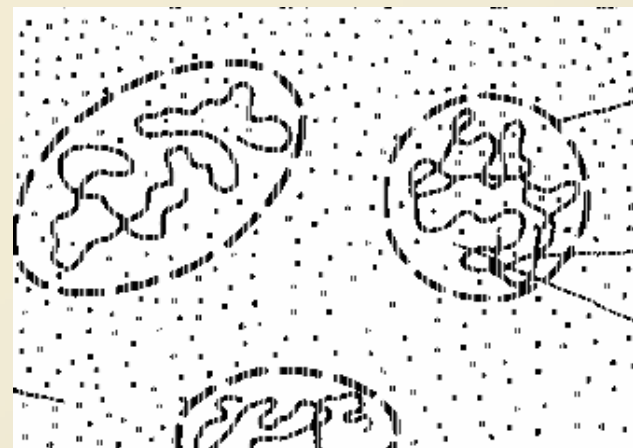
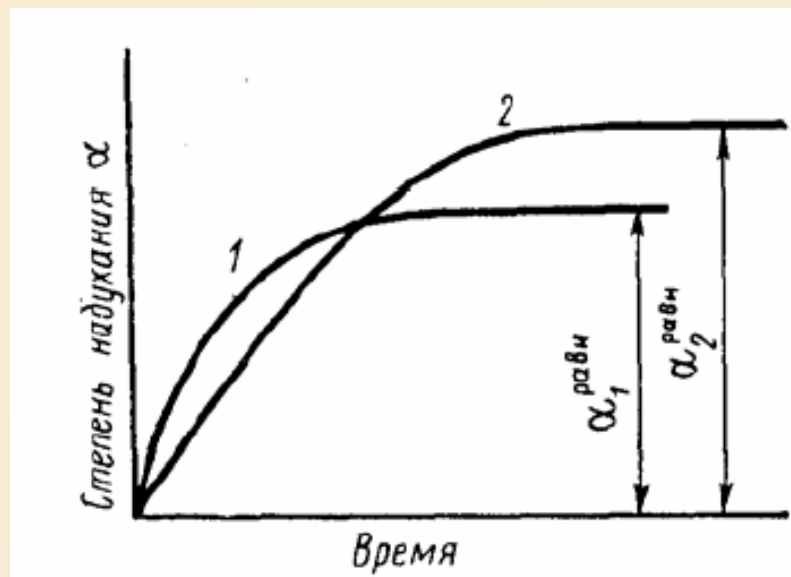
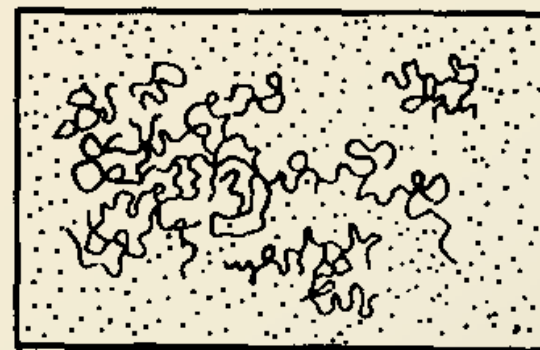
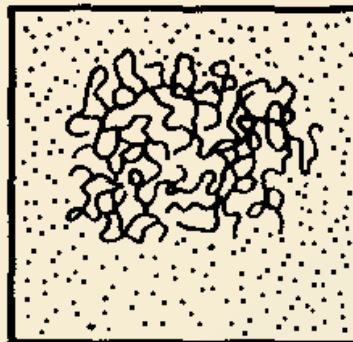
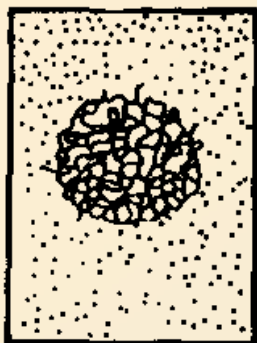


Тема 8 Розчини полімерів

1. Особливості утворення розчинів ВМС. Набухання полімерів.
2. Термодинаміка розчинення полімерів. Фактори, що впливають на розчинення полімерів. Класифікація розчинників для полімерів.
3. Теорія Флорі-Хаггінса.
4. Набухання полімера в хорошому розчинителі.
5. Θ -умовия.

6. Набухание полимера в хорошем растворителе.
7. Переход клубок-глобула.
8. Осмометрия разбавленных растворов полимеров.
9. Основні показники в'язкості. Зв'язок між в'язкістю і молекулярною масою та формою макромолекули.
10. Рідкокристалічний стан.
11. Фракціонування полімерів.

Растворение полимера



Термодинамика растворения

$$\Delta S = ?$$

Неограниченная и ограниченная растворимость

Хороший и плохой растворители

Нерастворитель (осадитель)

Факторы:

- Молекулярная масса,
полярность звеньев цепи и молекул растворителя,
-вещества, имеющие как полярные, так и
неполярные группы (белки, жирные кислоты)
хорошо растворяются в смесях полярных и
неполярных растворителей и не растворяются
отдельно в каждом из них,
- гибкость цепей,
- наличие поперечных связей,

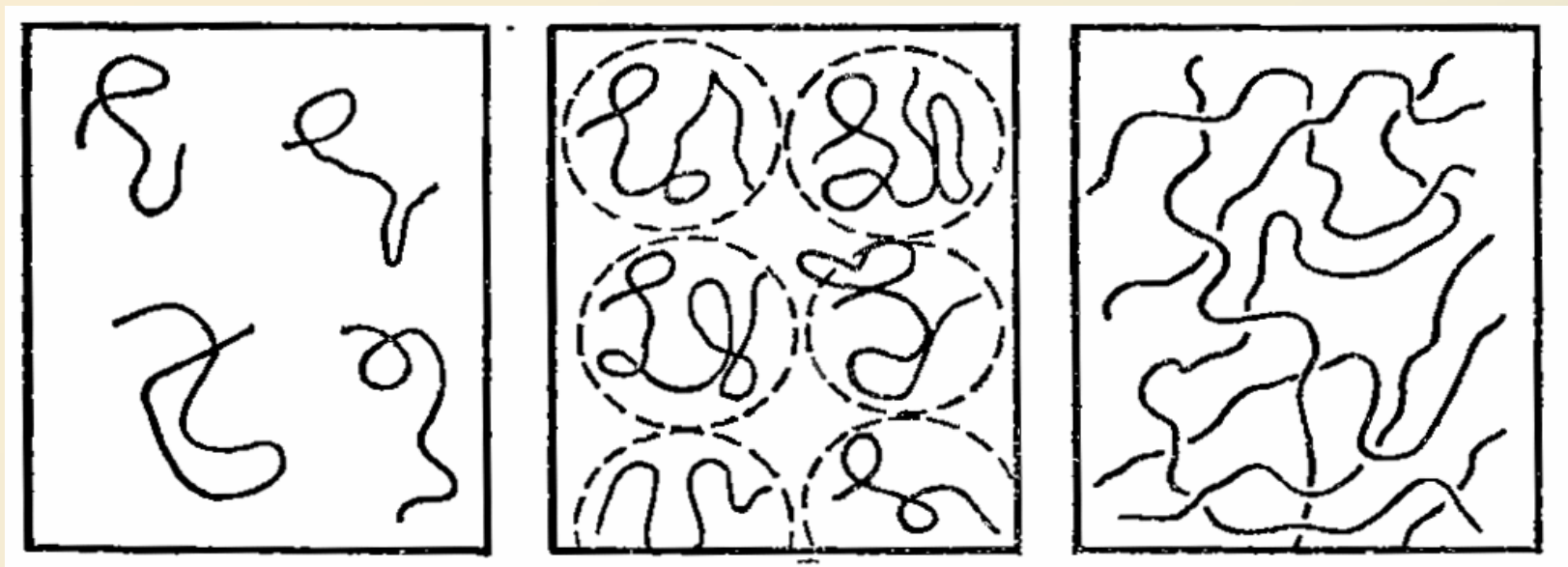
Золь-гель равновесие

Теория Флори-Хаггинса

Регулярный раствор:

- случайное распределение молекул растворенного вещества и растворителя,
- звенья цепей распределены равномерно по всему объему,
- $\Delta V_{\text{смешения}} = 0$

К каким растворам (по концентрации) применима теория?



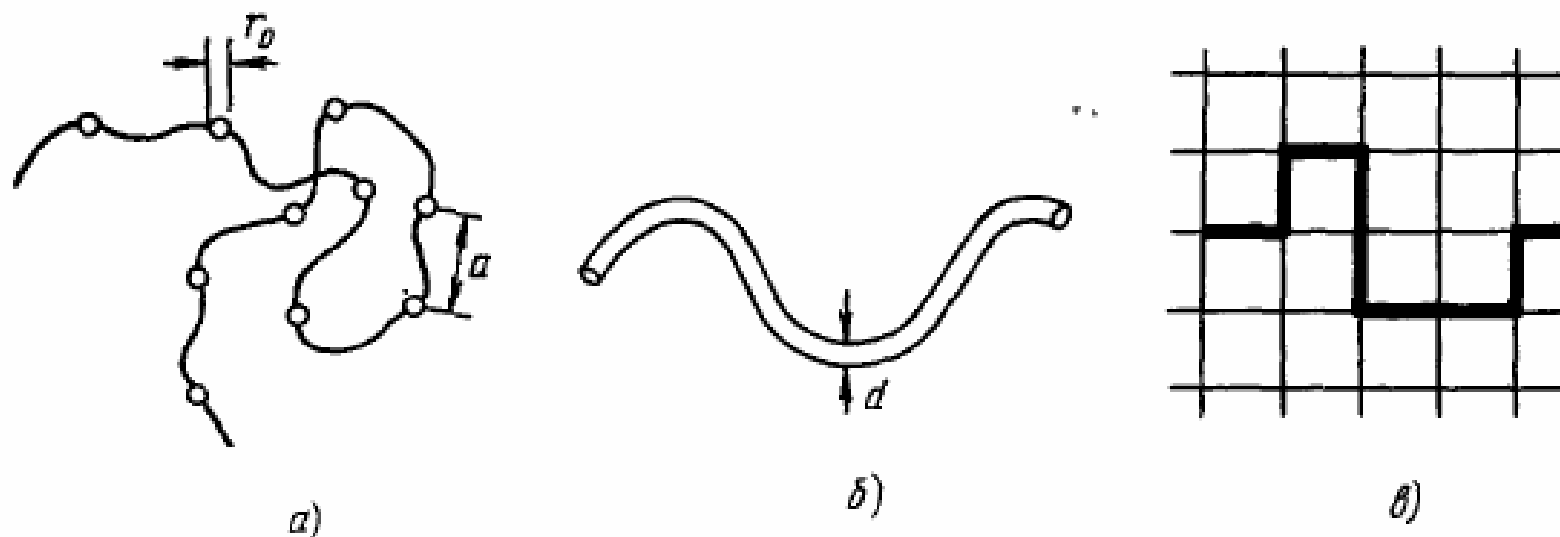
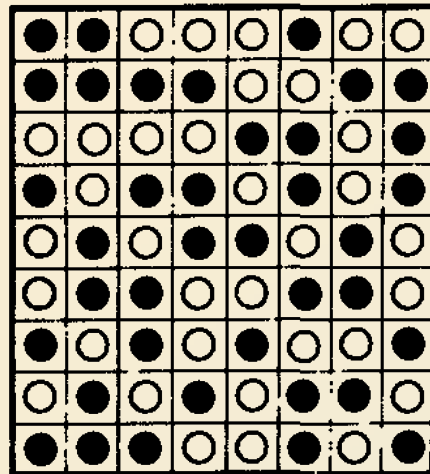
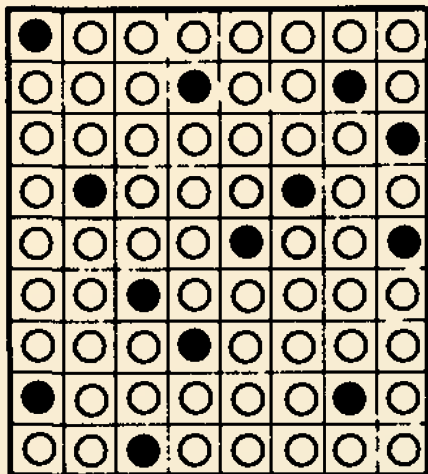


Рис. 1. Модели полимерной цепи: модель бусинок (а), персистентная модель (б), решеточная модель (в).

Теория Флори-Хаггинса. Расчет энтропии смешения

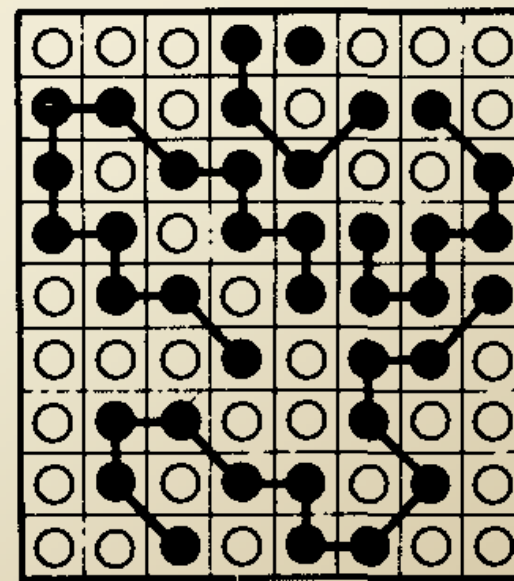
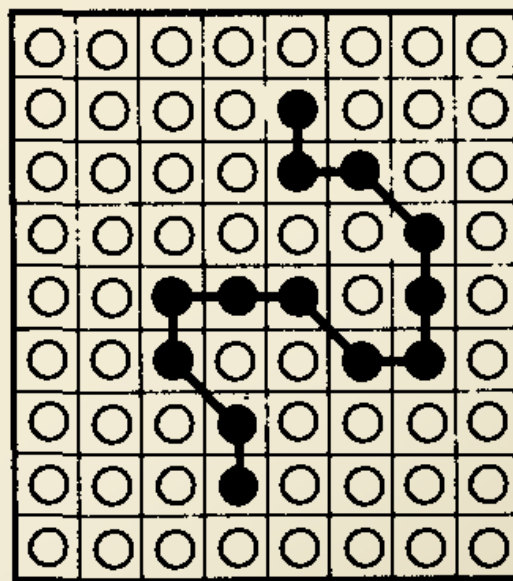
I



$$\Delta S_{\text{смешения}} = k \ln W$$

II

В каком случае –
I или II – энтропия
смешения больше?



Теория Флори-Хаггинса. Решеточная модель раствора полимера

- Сегмент – отрезок цепи, объем которого равен объему молекулы растворителя.
- N_1 молекул растворителя, N_2 макромолекул.
- σ сегментов в макромолекуле.
- Число ячеек в решетке равно $N_1 + \sigma N_2$.
- Координационное число решетки Z .

Доля ячеек, занятых сегментами i макромолекул

$$f_i = \frac{\sigma N_2^i}{N_1 + \sigma N_2}$$

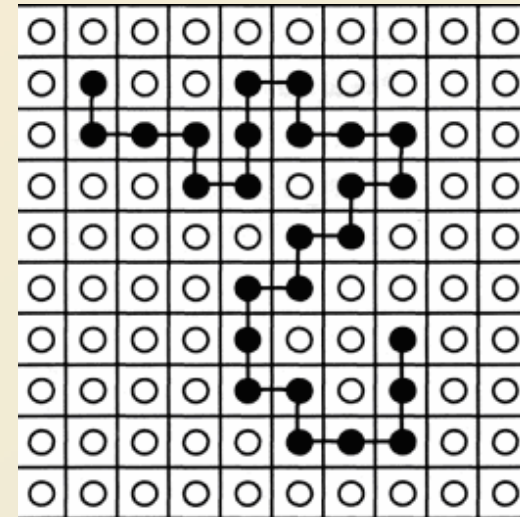
Добавляем еще одну макромолекулу

Число способов: первый сегмент

$$(1 - f_i) \times (N_1 + \sigma N_2)$$

Все свободные ячейки могут быть заняты с одинаковой вероятностью – эффекты кооперативности отсутствуют!

Второй сегмент: $Z \cdot (1 - f_i)$



Третий сегмент: если макромолекула *абсолютно гибкая*: $(Z-1)^*(1-f_i)$

Флори: третий и следующие сегменты:

$$y^*(1-f_i)$$

(max $y = Z-1$)

Число способов размещения $(i + 1)$ макромолекулы

$$v_{i+1} = \frac{1}{2} (1 - f_i)^\sigma \times (N_1 + \sigma N_2) \times Z \times y^{\sigma-2}$$

Откуда (1/2)?

$$v_{i+1} = \frac{1}{2} (1 - f_i)^\sigma \times (N_1 + \sigma N_2) \times Z \times y^{\sigma-2}$$

Откуда берется (1/2)?

Ч. Тенфорд (Физическая химия полимеров, М.: Мир, 1965, с. 242)

отвечает:

Делить это произведение на 2 приходится по той причине, что концы полимерной молекулы неразличимы, иными словами, безразлично, размещаем ли мы полимерную молекулу так, что первый сегмент попадает в ячейку 1, второй в ячейку 2 и т. д. с последним сегментом в ячейке σ , или мы размещаем полимерную молекулу в тех же ячейках, но первый сегмент попадает в ячейку σ , а последний в ячейку 1. В нашем же расчете эти идентичные порядки расположения молекулы рассчитывались порознь.



Charles Tanford
December 29, 1921 –
October 1, 2009

On February 12, 2014, the federal and provincial governments in Germany agreed to invest 39.6 million Euros to build a protein center on the campus of the Martin-Luther University in Halle-Wittenberg. The building will be named after Tanford, who was born in Halle.

Общее число способов размещения сегментов в растворе (число микросостояний):

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=0}^{N_2-1} v_{i+1}$$

*N*₂! почему?

Тенфорд дает вывод формулы

$$\Delta S = Rn_1 \ln \frac{n_1 + \sigma n_2}{n_1} + Rn_2 \ln \frac{n_1 + \sigma n_2}{n_2}.$$

n_1, n_2 – количества вещества растворителя и полимера (моль)

Доли растворителя и полимера. Почему объемные?

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2}, \quad \varphi_2 = \frac{\sigma n_2}{n_1 + \sigma n_2}$$

$$\Delta S_{\text{см}} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$

Параметр гибкости макромолекулы не вошел в конечную формулу

1) Что это говорит о гибкости?

2) Если предположение из п 1) нарушено, будут ли выполняться условия

- случайное распределение молекул растворенного вещества и растворителя,
- звенья цепей распределены равномерно по всему объему,
- $\Delta V_{\text{смешения}} = 0$

- 1) Гибкость цепи не меняется в процессе растворения.**
- 2) Все условия могут нарушаться.**

Теория Флори-Хаггинса. Энтальпия смешения

$-e_{11}$, $-e_{22}$, $-e_{12}$ - энергии притяжения молекула-молекула, Сегмент-сегмент, молекула-сегмент.

Каждая молекула растворителя имеет Z соседей,

Молекул растворителя

$$Z \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}$$

Сегментов полимера

$$Z \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

Теория Флори-Хаггинса. Энтальпия смешения

Каждый сегмент полимера имеет Z соседей,

Молекул растворителя

$$Z \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}$$

Сегментов полимера

$$Z \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}$$

Теория Флори-Хаггинса. Энтальпия смешения

Прирост энергии для всех N_1 молекул растворителя за счет межмолекулярных взаимодействий:

$$-\frac{1}{2} Z \cdot N_1^2 e_{11} / (N_1 + \sigma N_2) - Z \cdot \sigma \cdot e_{12} \cdot N_1 N_2 / (N_1 + \sigma N_2)$$

Прирост энергии для макромолекул за счет межмолекулярных взаимодействий сегмент-сегмент:

Каждая

$$-\frac{1}{2} Z \cdot \sigma^2 \cdot N_2^2 e_{22} / (N_1 + \sigma N_2)$$

связь молекулы растворителя учтена дважды

Полный прирост энергии за счет межмолекулярных взаимодействий

$$-\frac{Z}{N_1 + \sigma N_2} \left(\frac{1}{2} N_1^2 e_{11} + \sigma \cdot e_{12} \cdot N_1 N_2 + \frac{1}{2} \sigma^2 N_2^2 e_{22} \right)$$

Энтальпия смешения n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества (полимера):

$$\Delta H_{\text{см}} = -\frac{ZN_A}{n_1 + \sigma n_2} \left(\frac{1}{2} n_1^2 e_{11} + \sigma n_1 n_2 e_{12} + \frac{1}{2} \sigma^2 n_2^2 e_{22} \right) + \frac{ZN_A}{2} (n_1 e_{11} + \sigma n_2 e_{22}).$$

Энтальпия смешения n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества (полимера):

$$\Delta H_{\text{см}} = -\frac{ZN_A}{n_1 + \sigma n_2} \left(\frac{1}{2} n_1^2 e_{11} + \sigma n_1 n_2 e_{12} + \frac{1}{2} \sigma^2 n_2^2 e_{22} \right) + \frac{ZN_A}{2} (n_1 e_{11} + \sigma n_2 e_{22}).$$

Выведите дома. На зачете/коллоквиуме/экзамене спросится

$$\Delta H_{\text{см}} = n_1 \varphi_2 \Delta E.$$

$$\Delta E = ZN_A \left(\frac{1}{2} e_{11} + \frac{1}{2} e_{22} - e_{12} \right)$$

Энтальпия смешения n_1 моль растворителя и n_2 моль растворенного вещества (полимера):

$$\Delta H_{\text{см}} = n_1 \varphi_2 \Delta E$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2}, \quad \varphi_2 = \frac{\sigma n_2}{n_1 + \sigma n_2}$$

$Z = ?$

$$\Delta E = Z N_A \left(\frac{1}{2} e_{11} + \frac{1}{2} e_{22} - e_{12} \right)$$

Энтальпии растворения некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	ΔH , Дж/г
Натуральный каучук	бензол	5,71
	бензин	0,42
	хлороформ	-12,60
Поливиниловый спирт	этанол	9,66
	вода	-8,53
Полистирол	толуол	-18,14
	ацетон	-9,87
	этилацетат	-13,68
Поливинилацетат	этилацетат	0,00
	ацетон	-0,46
Полиметилметакрилат	метилизобутират	0,00
	дихлорэтан	-50,40
Целлюлоза	вода	-42,00

**Параметр термодинамического взаимодействия χ_1 для
некоторых растворов полимеров**

Внимание!

Полимер	χ_1 , растворитель		
Полиэтилен	0,36 бензол	-0,02 циклогексан	-0,05 н-декан
Полиизобутилен	0,55 н-пентан $\varphi_2 = 0,297$	0,673 ... $\varphi_2 = 0,496$	0,630 ... $\varphi_2 = 0,744$
Полистирол	0,434 дихлорэтан $M = 2,4 \cdot 10^4$	0,468 ... $M = 5,1 \cdot 10^5$	0,478 ... $M = 1,8 \cdot 10^6$
Полиметилметакрилат	0,437 бензол	0,452 толуол	0,478 ацетон
Поливинилхлорид	0,770 бензол	0,457 диоксан	0,506 хлорбензол
Натуральный каучук	0,418 бензол	0,444 н-декан	1,36 ацетон

$$\Delta H_{см} = n_1 \varphi_2 \chi_1 RT$$

Энергия переноса 1 моль растворителя из чистого растворителя в полимер (в единицах RT)

Значения параметра χ_1 для ХОРОШИХ и ПЛОХИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ?

$$\Delta E = ZN_A \left(\frac{1}{2} e_{11} + \frac{1}{2} e_{22} - e_{12} \right)$$

- 1. Каковы основные предположения для вывода уравнений в модели Флори-Хаггинса?**
- 2. Каковы значения χ_1 для хороших и плохих растворителей?**

- 1) Распределение сегментов.**
- 2) Размещение сегментов по законам статистики – нарушается, если ΔE сильно отличается от 0.**
- 3) $< 1/2, > 1/2$**

$$\Delta G_{\text{cm}} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 n_1 \varphi_2).$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_1} = \Delta \mu_1.$$

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{\sigma}\right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right].$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\frac{\varphi_2}{\sigma} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) \varphi_2^2 + \frac{\varphi_2^3}{3} + \dots \right].$$

***Окружающую нас реальность мы
познаем посредством нами же
созданных моделей.***

А.Кофман

***С помощью моделей из старых
знаний могут возникать новые.***

Теория – это система моделей.

Н.Н. Моисеев

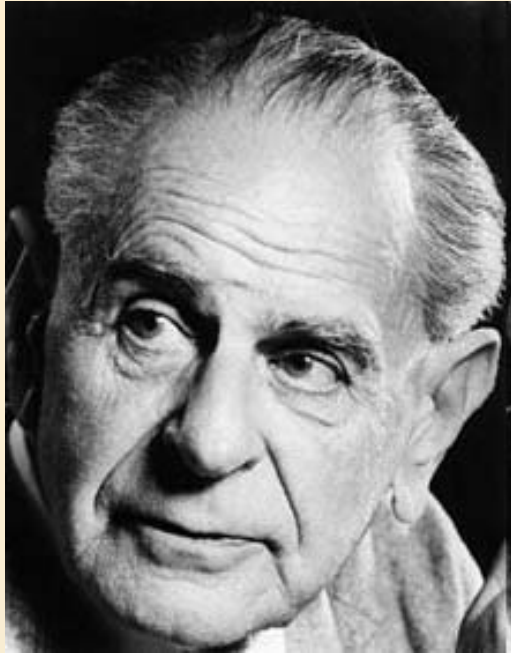


Rudolf Peierls
1907-1995

Author of books:
The Laws of Nature (1955)

Quantum Theory of Solids (1956)

**Surprises in Theoretical Physics
(1979)**



Карл Поппер

1902-1994

Логика научного исследования

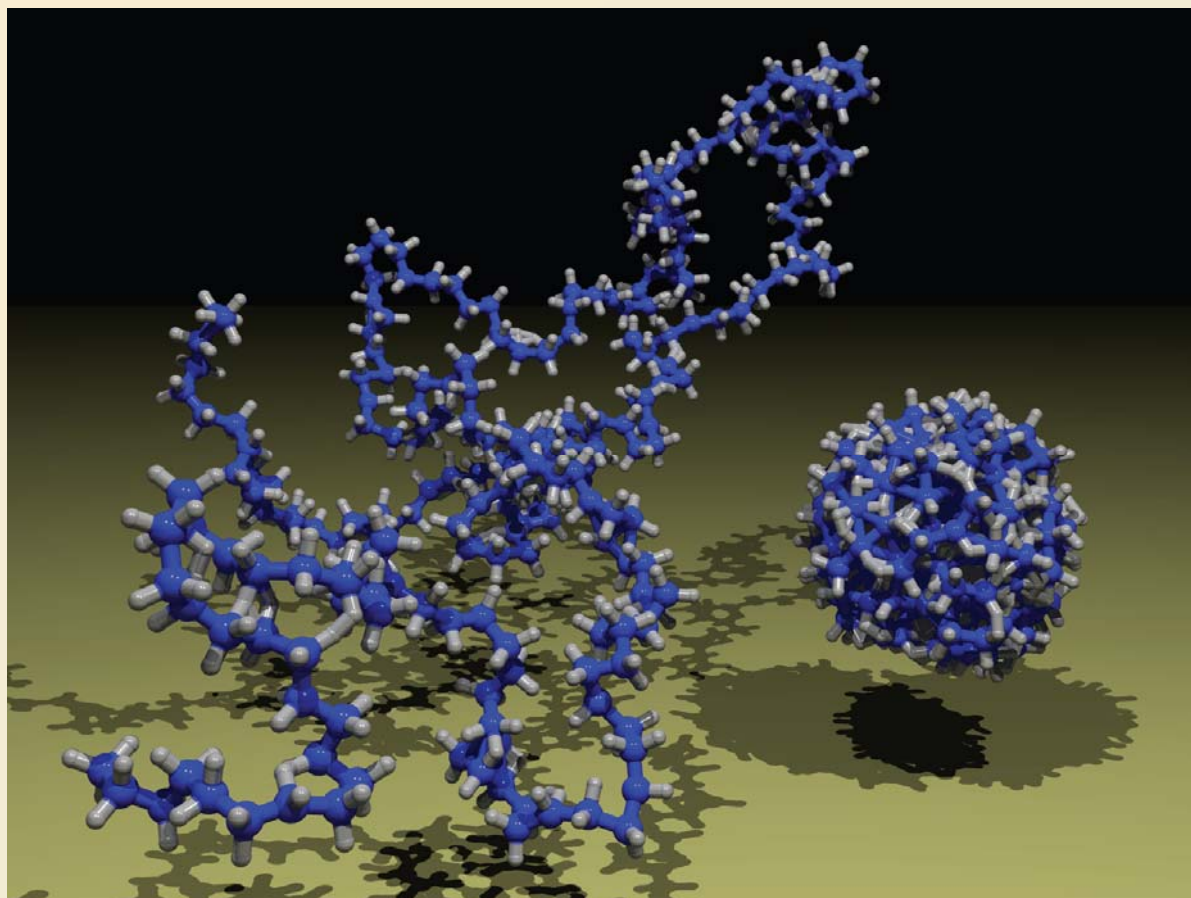
Logic of Scientific Discovery

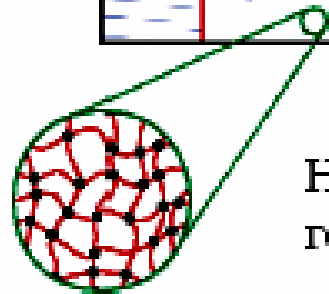
1959

- Каждая «хорошая» научная теория является некоторым запрещением: она запрещает появление определённых событий.
- Теория, не опровержимая никаким мыслимым событием, является ненаучной. Неопровержимость представляет собой не достоинство теории (как часто думают), а её порок.
- Каждая настоящая проверка теории является попыткой её фальсифицировать, то есть опровергнуть.

Набухание полимера в хорошем растворителе

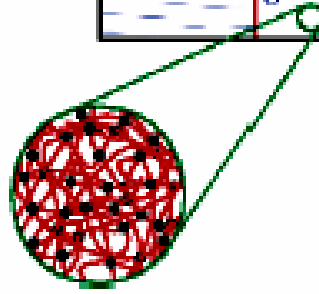
Объемная доля полимера в идеальном клубке





Набухание
геля

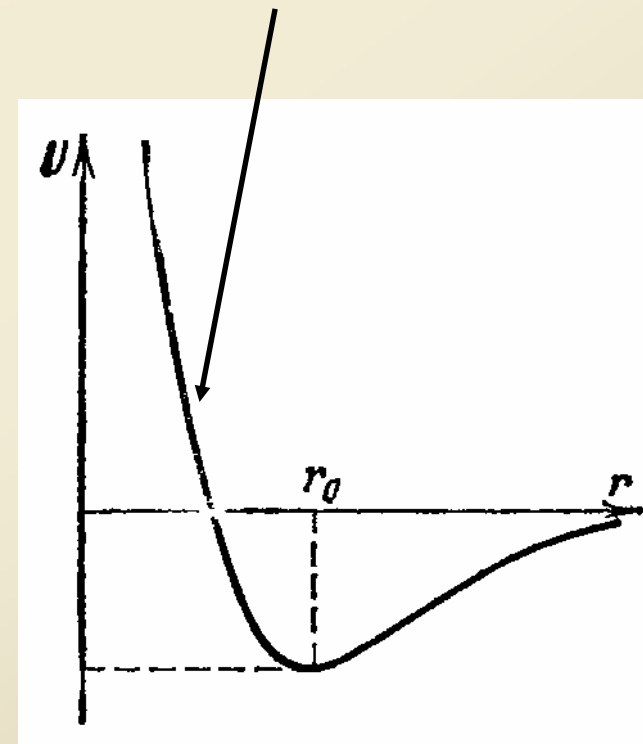
отталкивание
мономерных звеньев



Коллапс
геля

притяжение
мономерных звеньев

Исключенный объем



Размеры клубка: идеальный (а) и набухший (б)

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = l \cdot n^{1/2} \quad (\text{а})$$

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = \alpha \cdot l \cdot n^{1/2} \quad (\text{б})$$

$$\alpha = ?$$

Объем клубка

$$V \sim R^3 = l^3 \cdot n^{3/2}$$

Объем макромолекулы = $n \nu$

Звенья занимают долю объема внутри клубка

$$\varphi = \frac{n\nu}{l^3 \cdot n^{3/2}} \approx \frac{\nu}{l^3} \times n^{-1/2} \ll 1$$

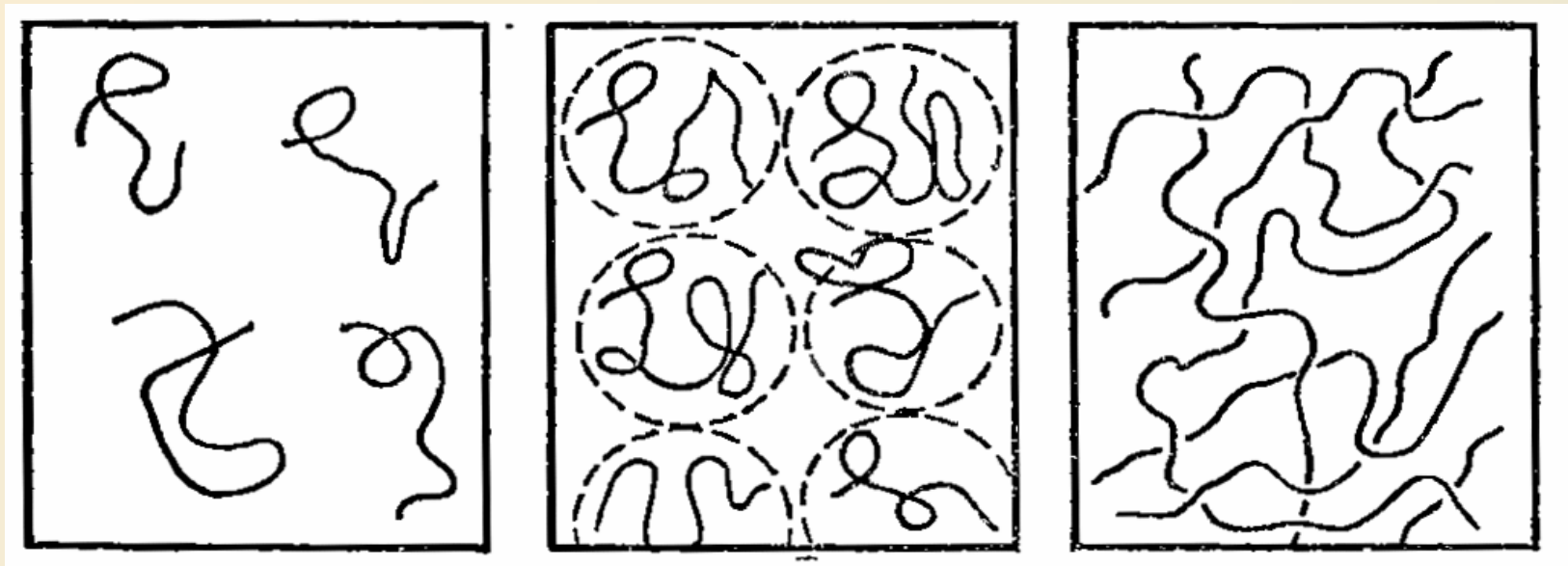
Объемная доля, занятая полимером, очень мала, в клубке очень много “пустых мест”.

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

Концентрация *кроссовера*

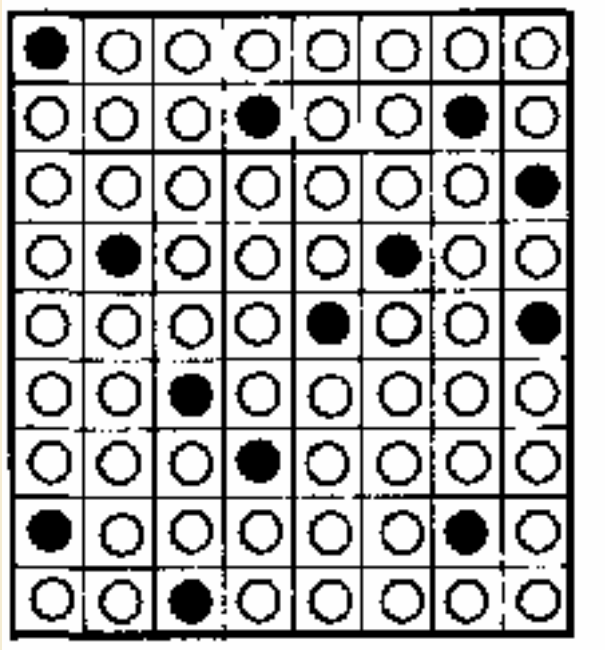
Средняя концентрация звеньев в клубке $V \sim R^3 = l^3 \cdot n^{3/2}$

$$c^* = n/V \approx l^{-3} \cdot n^{-1/2}$$



Число столкновений звеньев в объеме, занимаемом клубком (V)

Клубок – «облако» независимых звеньев



Число столкновений звеньев в объеме, занимаемом клубком (V)

- Двойных Y_2
- Тройных Y_3
- Одновременно p звеньев Y_p

$$\varphi = \frac{n\nu}{l^3 \cdot n^{3/2}} \approx n^{-1/2}$$

n звеньев

каждое звено с вероятностью φ имеет соседа

Число двойных столкновений $Y_2 \sim n * \varphi$

Число тройных столкновений $Y_3 \sim n * \varphi^2$

Число p -кратных столкновений $Y_p \sim n * \varphi^{(p-1)}$

$$\varphi \approx \frac{v}{l^3} \times n^{-1/2}$$

$$Y_p \sim \left(\frac{v}{l^3} \right)^{p-1} \times n^{(3-p)/2}$$

$$Y_p \sim n^{(3-p)/2}$$

$$Y_4 \sim n^{-1/2}$$

$$Y_3 \sim 1$$

$$Y_2 \sim n^{+1/2}$$

$$1 \ll Y_2 \sim n^{+1/2} \ll n$$

$$F = \underline{U} - TS$$

$$c \sim l^{-3} \cdot n^{-1/2}$$

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right)$$

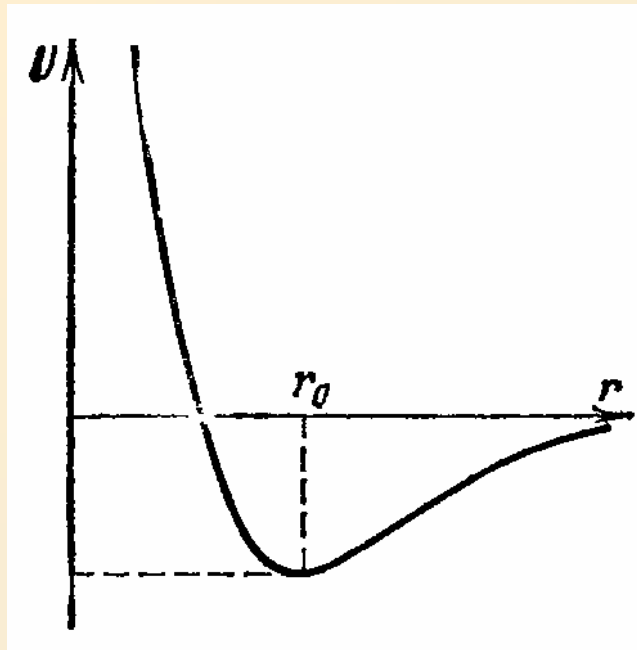
$$pV_m = RT (1 + B'_2 * p + B'_3 * p^2 + \dots)$$

Энергия взаимодействия звеньев в объеме клубка (V)

$$U = VkT \left(B_2 c^2 + B_3 c^3 + \dots \right)$$

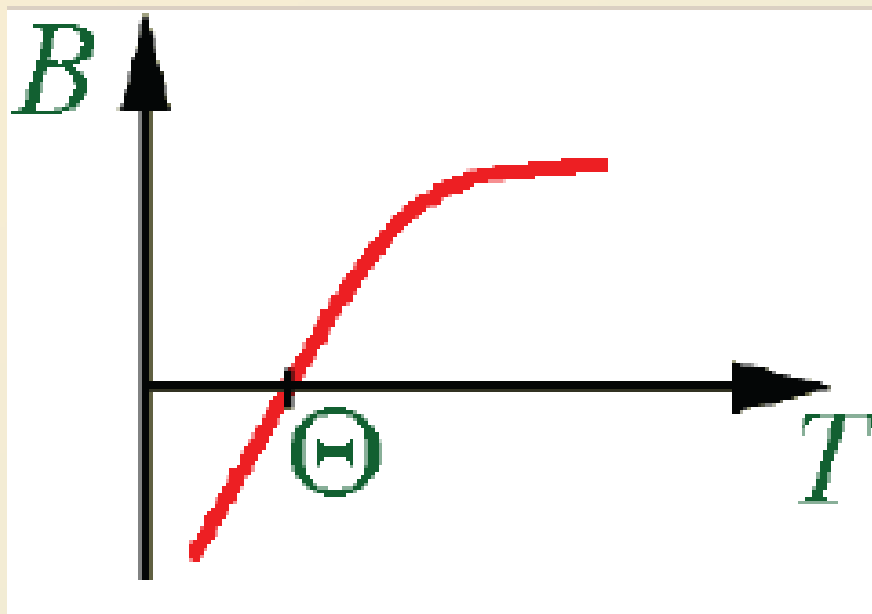
Энергия парных взаимодействий

$$U = VkT \cdot B_2 \cdot c^2$$



Энергия притяжения звеньев и kT

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



Θ-температура

1. Почему возможны Θ -условия?
2. Почему идеальный газ в « Θ -условиях» не ведет себя как идеальный?
3. Какова конформация клубка в Θ -точке?

Набухание полимера в хорошем растворителе (Флори, 1949)

Равновесный коэффициент набухания α

$$F(\alpha) = U(\alpha) - T \cdot S(\alpha)$$

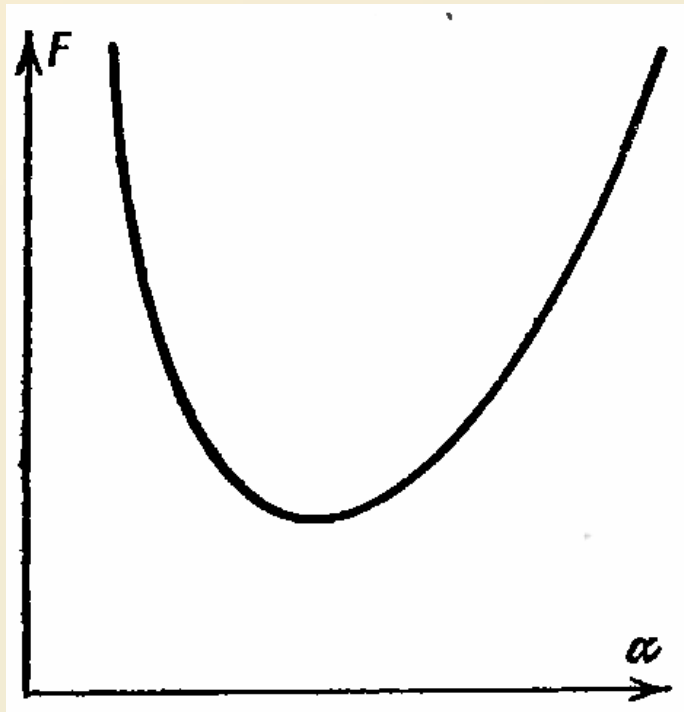
$$U(\alpha) = V k T \cdot c^2 \cdot B_2 \sim k T \cdot R^3 \cdot B_2 \cdot n^2 / R^6$$

$$c \sim n / R^3 \quad \alpha = R / R_0 = R / (l \cdot n^{1/2})$$

$$U(\alpha) \sim k T \cdot B_2 \cdot n^{1/2} / (l^3 \alpha^3)$$

$$S = \text{const} - \frac{3}{2} k \cdot \frac{R^2}{R_0^2} = \text{const} - \frac{3}{2} k \cdot \alpha^2$$

$$F(\alpha) = \text{const} + K \times kT \cdot B_2 \cdot n^{1/2} / (l^3 \alpha^3) + \frac{3}{2} k T \alpha^2$$



$$\frac{dF}{d\alpha} = -3K \times kT \cdot B_2 \cdot n^{1/2} / (l^3 \alpha^4) + 3kT \cdot \alpha = 0$$

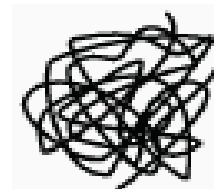
$$\alpha^5 = \frac{K \cdot B_2 \cdot n^{1/2}}{l^3}$$

$$\alpha = \left(\frac{K \cdot B_2 \cdot n^{1/2}}{l^3} \right)^{1/5} \gg 1$$

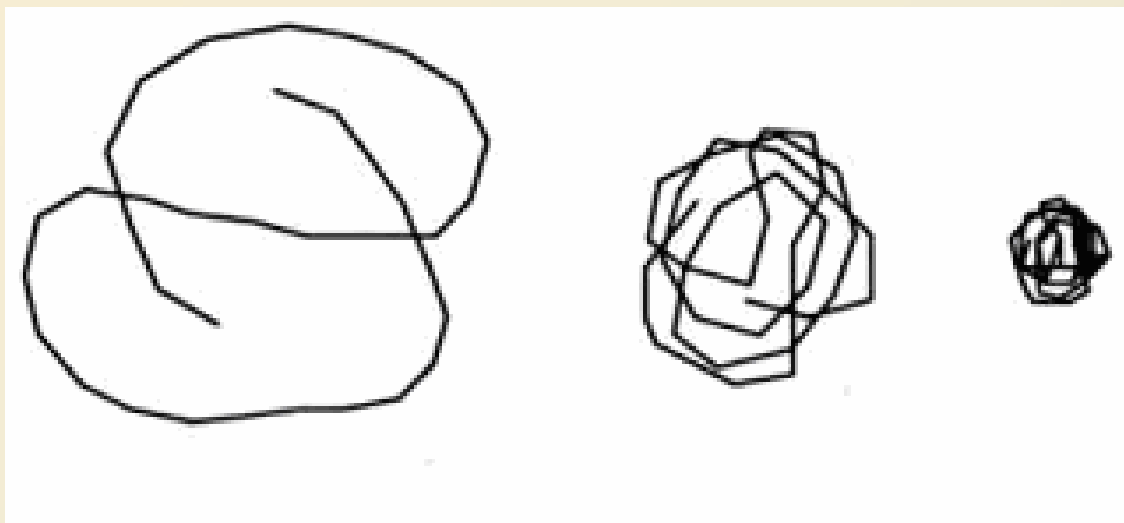
Переход клубок-глобула

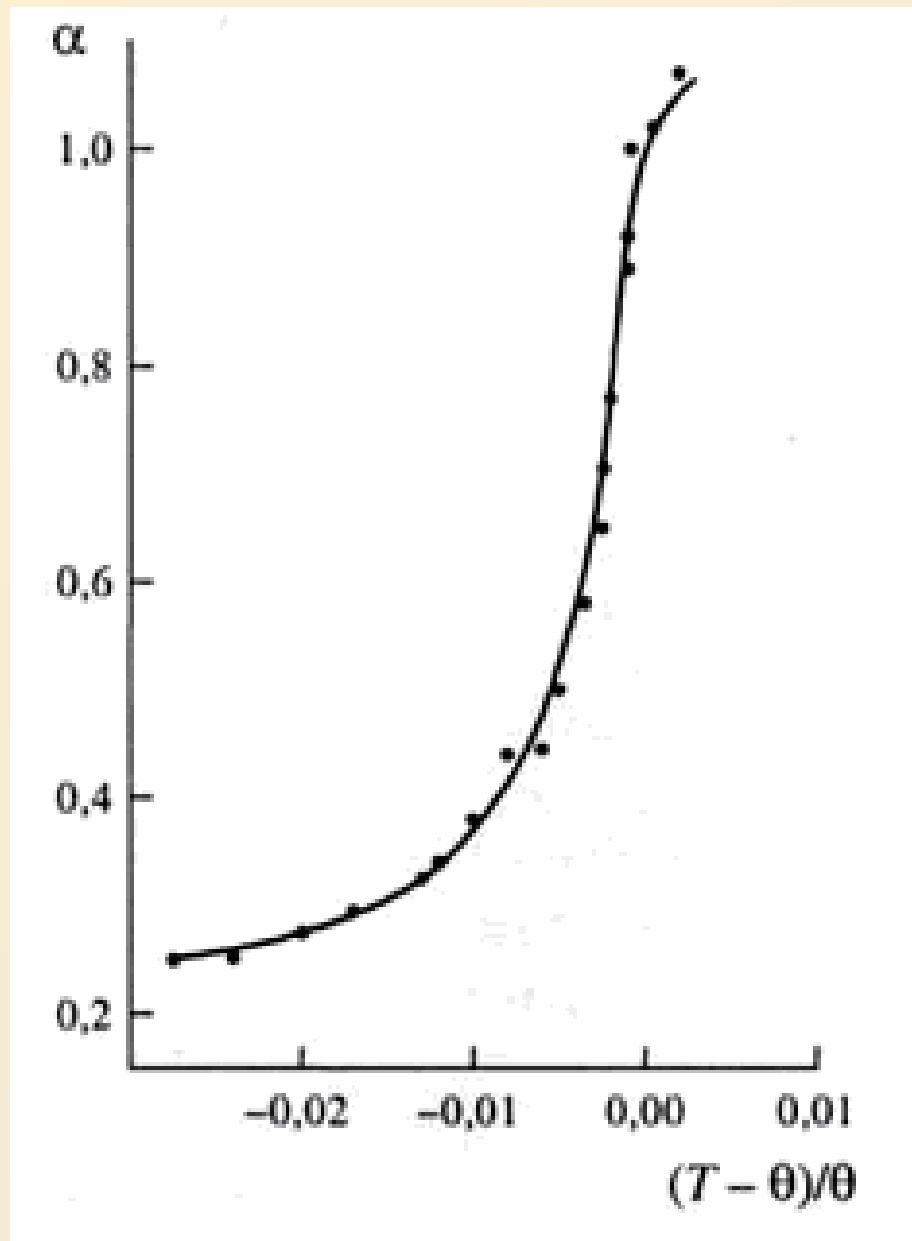


$T > \Theta, \alpha > 1$
хороший растворитель



$T < \Theta, \alpha < 1$
плохой растворитель





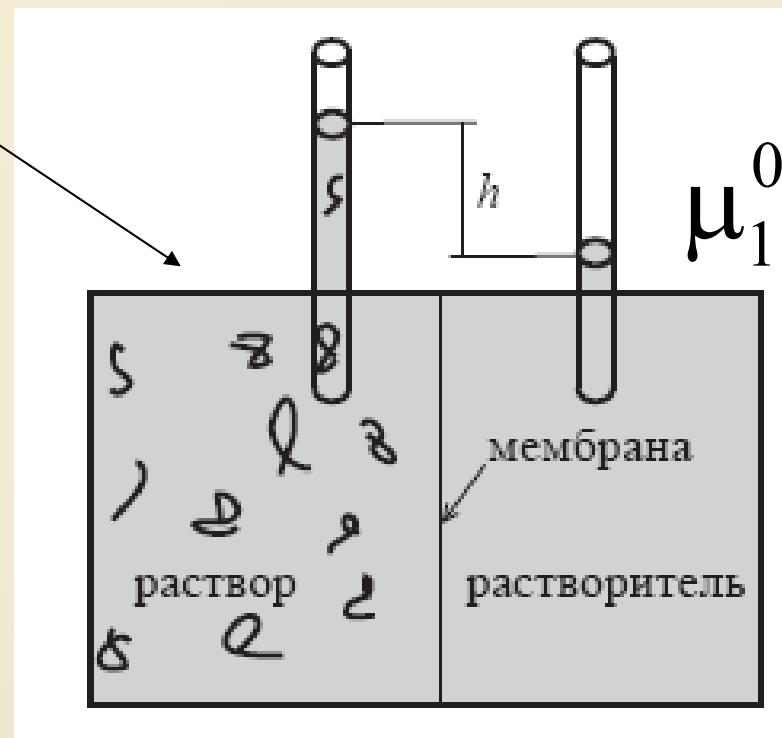
Осмометрия очень разбавленных растворов полимеров

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 = \\ &= \mu_1^0(T, p) + RT \ln(1 - x_2)\end{aligned}$$

$$\mu_1^0(p_0) = \mu_1^0(p) + RT \ln(1 - x_2)$$

$$-RT \ln(1 - x_2) = \Delta\mu_1^0(\pi)$$

$$\Delta\mu_1^0(\pi) \approx \frac{\partial\mu_1}{\partial p} \pi = \bar{V}_1 \pi = V_1^0 \pi$$



$$\Delta\mu_1^0(\pi) \approx \frac{\partial\mu_1}{\partial p} \pi = \bar{V}_1 \pi = V_1^0 \pi$$

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln(1 - x_2)$$

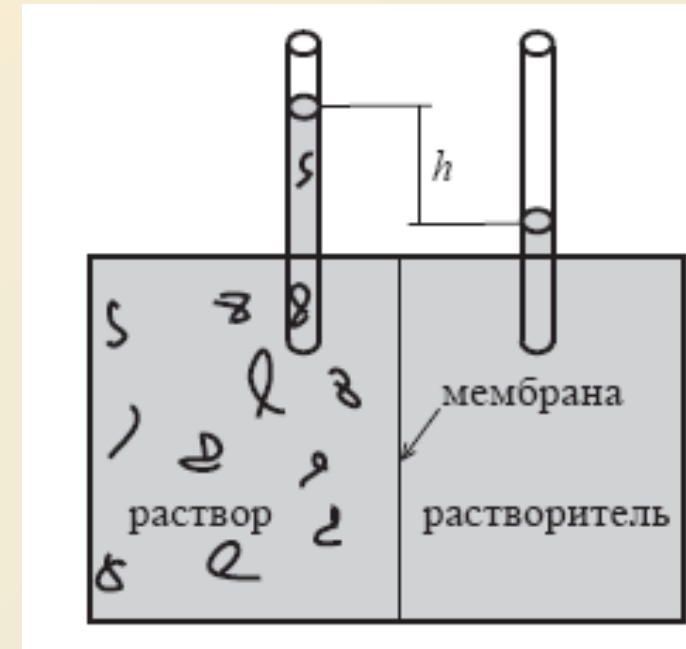
$$\ln(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots$$

$$\pi = \frac{x_2 RT}{V_1^0} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\pi n_1 V_1^0 = RT n_2$$

$$\pi = RTC_2$$

$$-RT \ln(1 - x_2) = \Delta\mu_1^0(\pi)$$



$$\pi = RTC$$

молярная

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2}$$

массовая (плотность)

$$\pi = RT \sum C_i$$

$$M_n = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \frac{c}{\sum C_i}$$

$$\pi = RT \frac{c}{M_n}$$

Раствор не очень разбавленный

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{M_n} \cdot c + A_2 c^2 + \dots$$

$$\frac{\pi}{c} = RT \times \left(\frac{1}{M_n} \cdot c + A_2 c + \dots \right)$$

$$\boxed{\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n}}$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \left[\frac{\phi_2}{\sigma} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \phi_2^2 + \frac{\phi_2^3}{3} + \dots \right].$$

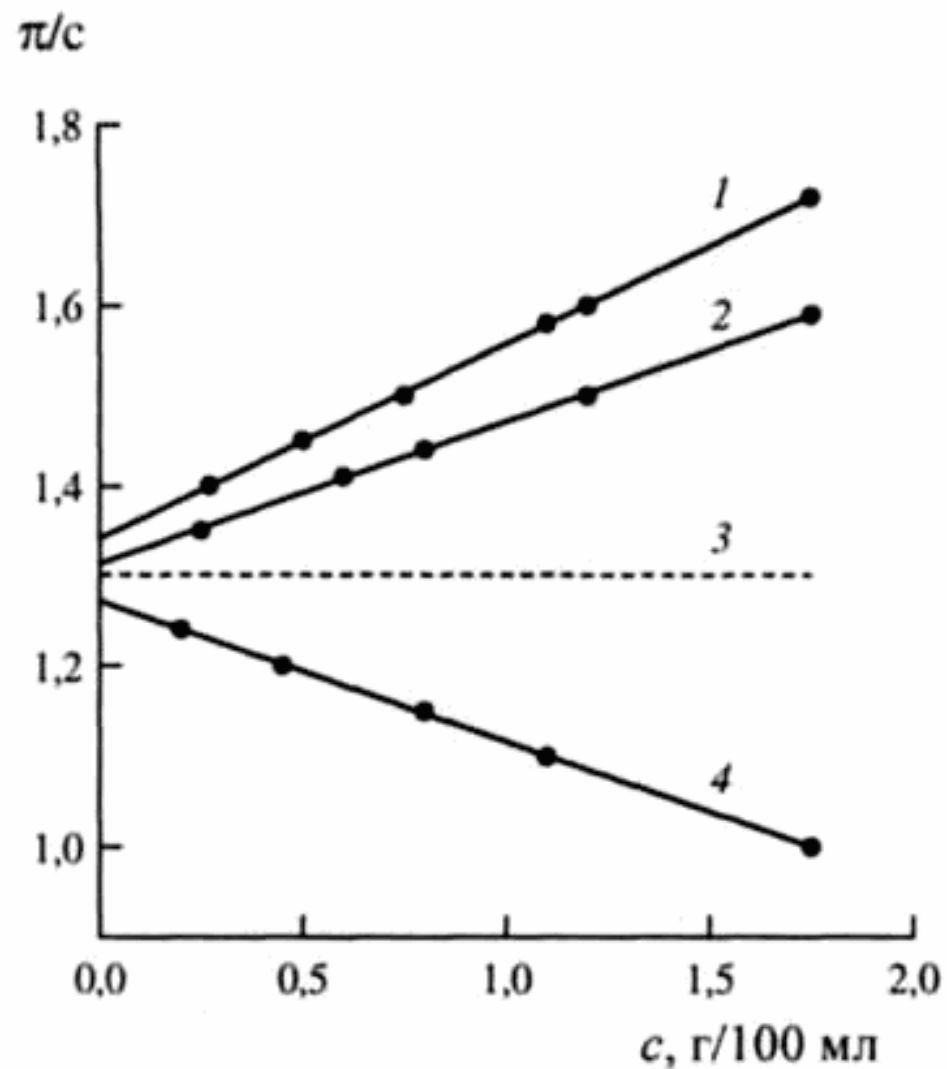
$$\frac{\pi}{c} = RT \times \left(\frac{1}{M_n} + \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) + \dots \right)$$

$$A_1 = \frac{1}{M_2}$$

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 \cdot M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right)$$

$$A_2 \sim n^2 \cdot B_2$$

$$A_2 \sim 1/M^{0.1}.$$



Зависимость приведенного осмотического давления раствора полистирола в циклогексане от концентрации: 1 – 50 °С; 2 – 40 °С; 3 – 35 °С (интерполяция); 4 – 30 °С

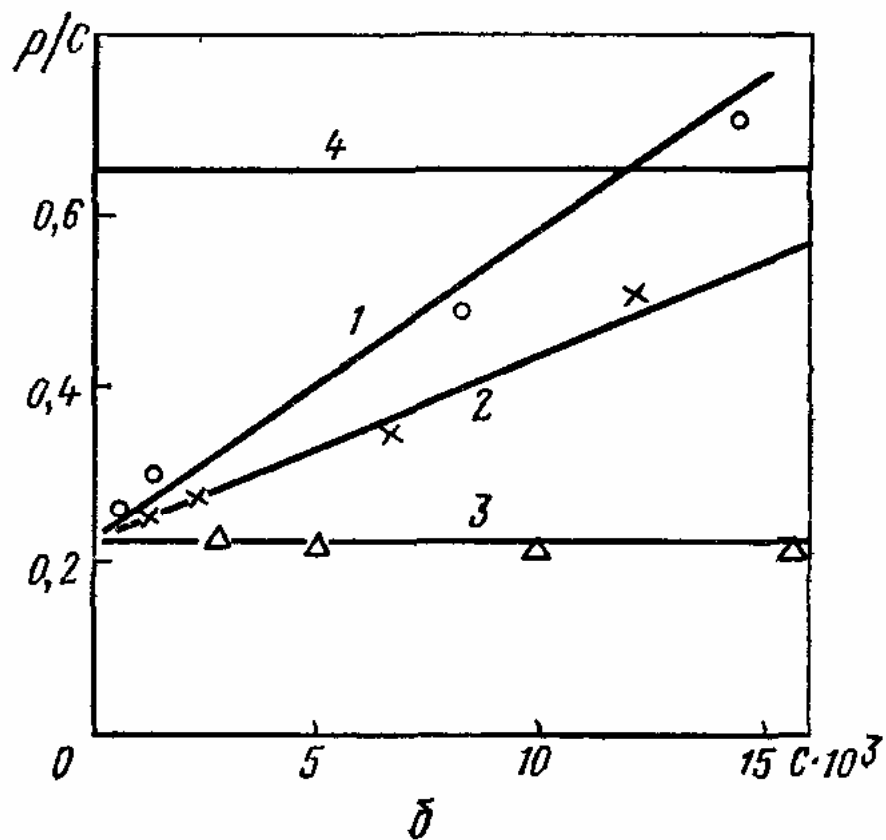
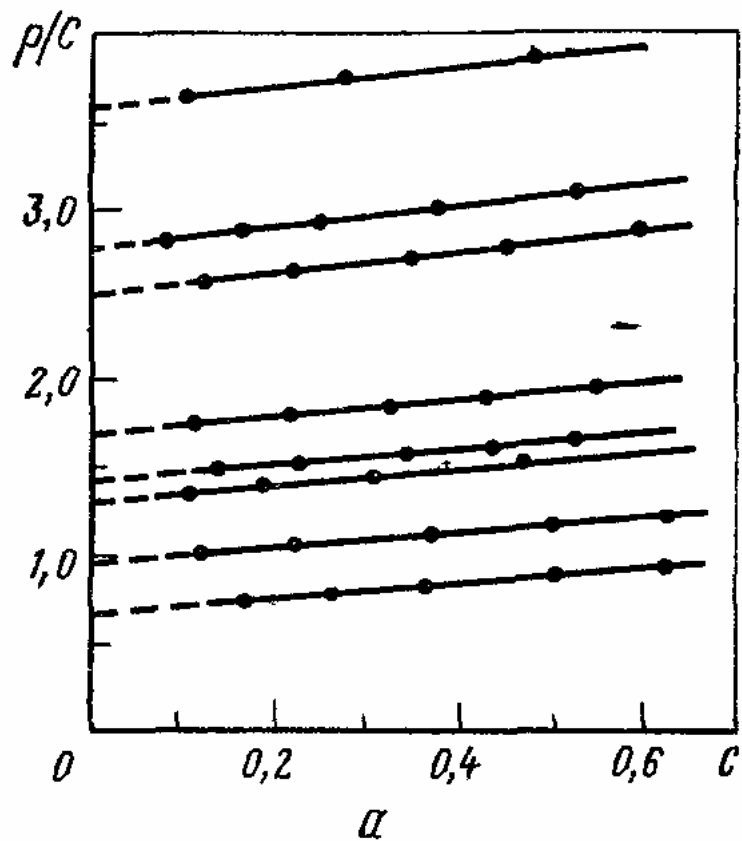
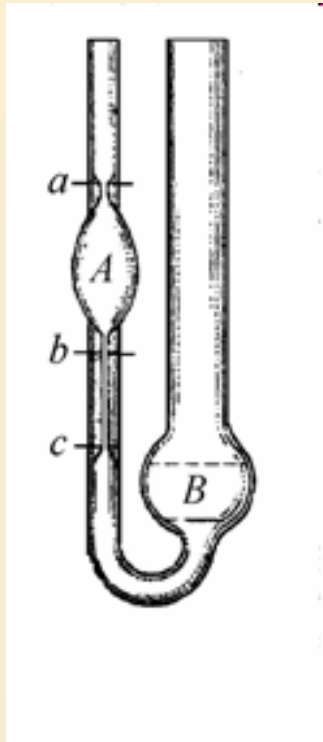


Рис. 160. Зависимость соотношения ρ/c от C для различных растворов: *а* — растворы различных фракций ацетата целлюлозы в ацетоне, *б* — растворы нитроцеллюлозы в ацетоне (1), метаноле (2) нитробензоле (3) и идеальный раствор, отвечающий уравнению Вант Гоффа (4)

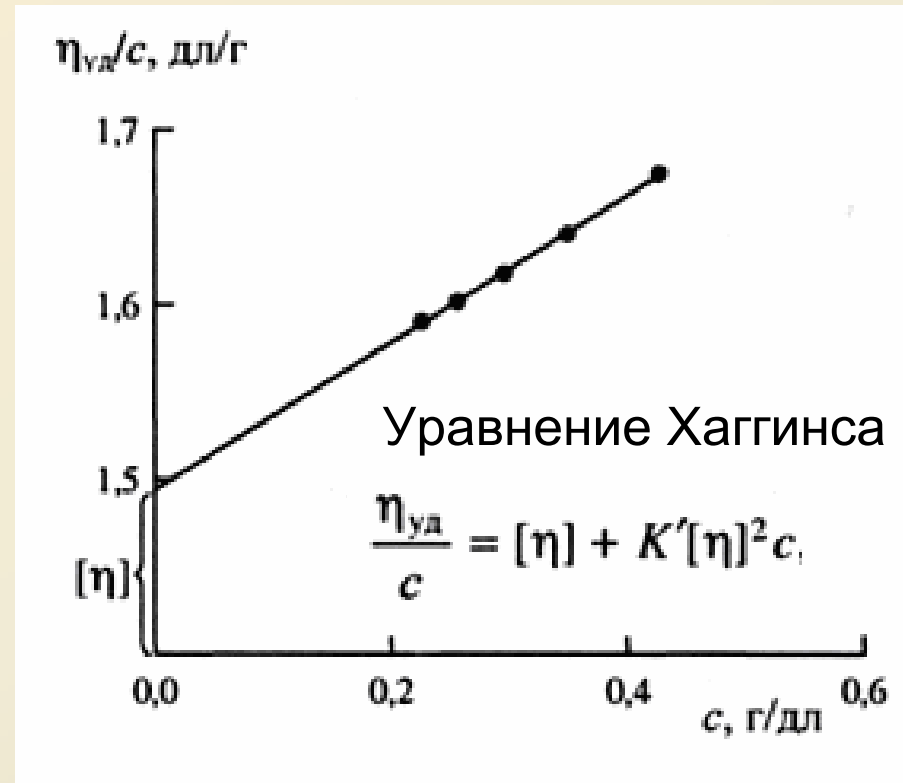
Вязкость разбавленных полимерных растворов



$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$$

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{отн}}{c}$$

$$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1$$



Что можно измерить в экспериментах по вискозиметрии?

1. Размер сегмента Куна по M или наоборот

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle R^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad [\eta_\theta] = \Phi \frac{\langle R_0^2 \rangle^{3/2}}{M}$$

$$\Phi_0 = 2.84 \times 10^{21} \text{ моль}^{-1} \text{ (вязкость дл/г)}$$

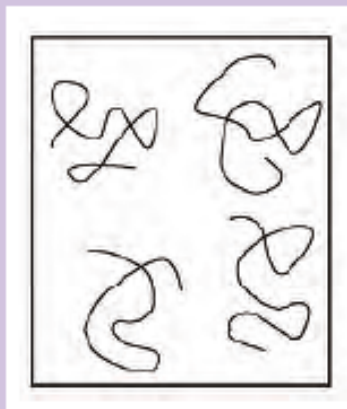
Закон Флори-Фокса $[\eta_\theta] = 6\Phi \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M}$

2. Коэффициент набухания клубка

$$\alpha = \left(\frac{\eta}{\eta_\theta} \right)^{1/3}$$

3. Концентрация кросс-овера

$$[\eta]c < 1$$



$$c < c^*$$

разбавленный раствор

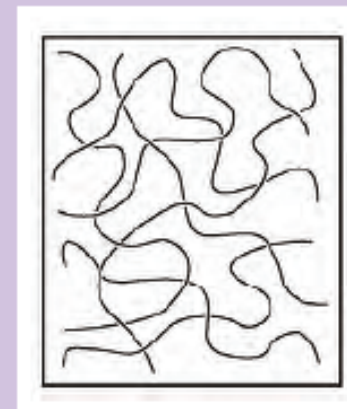
$$[\eta]c = 1-10$$



$$c = c^*$$

концентрация перекрывания

$$[\eta]c > 10$$



$$c > c^*$$

полуразбавленный раствор

Если концентрация равна концентрации перекрывания c^* , среднее число мономеров в единице объема раствора равно среднему числу мономеров в единице объема клубка:

$$c^* \sim N/R^3 \sim \alpha^{-3} N^{-1/2} a^{-3}$$

$$c^* [\eta] \sim 1$$

$$c^* = [\eta]^{-1}$$

4. Молекулярная масса

Уравнение Штаудингера $\eta = K M$

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка $\eta = K M^a$

Глобулы: $a = 0$

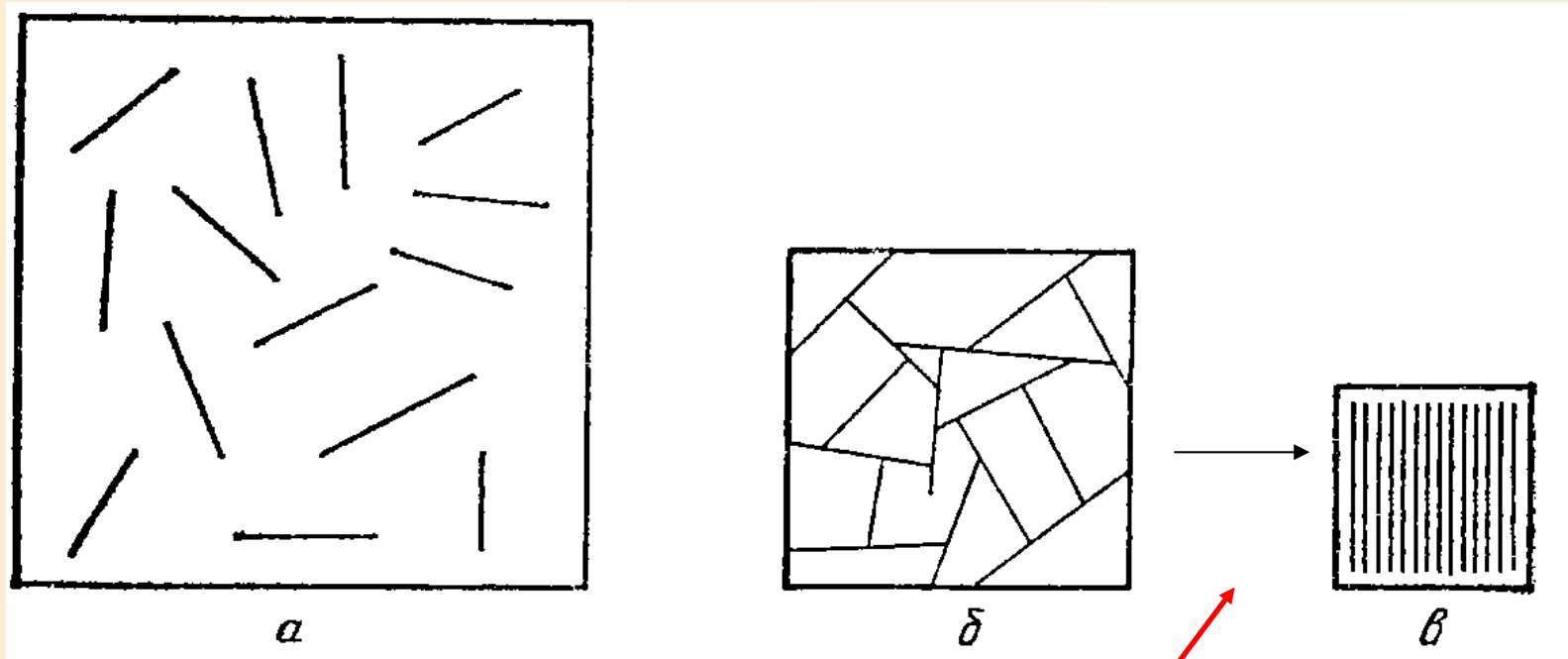
Жесткие сферы (очень разветвленные полимеры, дендримеры): $0 < a < 0.2$

Тета-условия: $a = 0.5$

Гибкоцепные полимеры: $a = 0.5-0.8$

Палочкообразные жесткие полимеры: $a = 1.7-2$

Жидкокристаллическое состояние полимеров

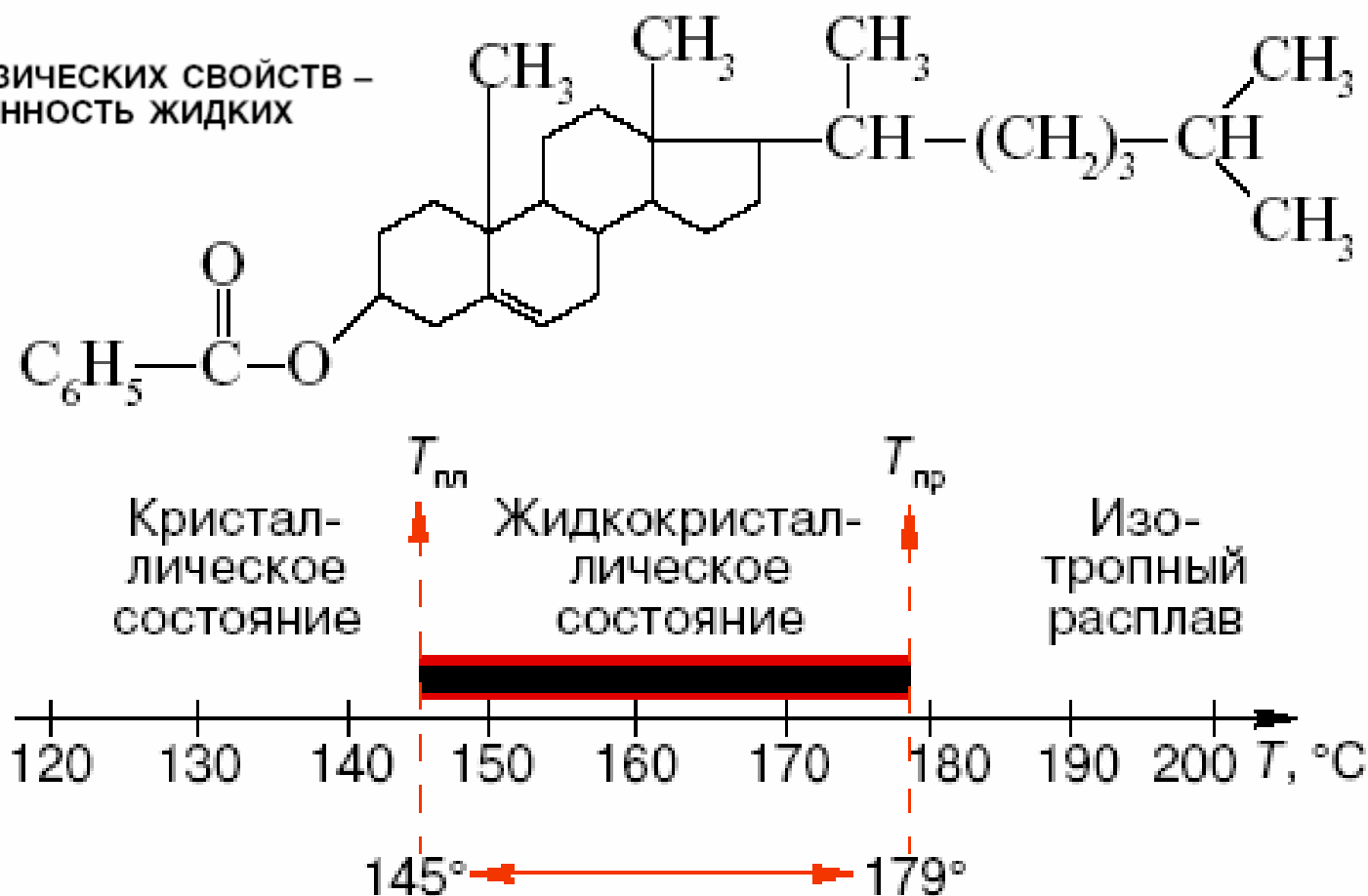


$$L/d \gg 1$$

Онзагер: фазовый переход второго рода

Жидкие кристаллы

АНИЗОТРОПИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ –
ОСНОВНАЯ ОСОБЕННОСТЬ ЖИДКИХ
КРИСТАЛЛОВ



Первое жидкокристаллическое соедине-
ние – холестерилбензоат и диаграмма, иллюстри-
рующая температурную область существования
ЖК-фазы.

Виды жидких кристаллов

Термотропные ЖК, образующиеся в результате нагревания твердого вещества и существующие в определенном интервале температур и давлений.

Липотропные жидкие кристаллы образованы из двух или более компонентов [18]. Обычно один из компонентов — амфифил (содержащий ядро — полярную головную группу, которая присоединена к одной или нескольким длинным цепям углеводов), другой компонент — вода. Широко известный пример такой системы — мыло (додецилсульфат натрия) в воде. С увеличением концентрации воды возникает несколько мезофаз. Типы упаковки молекул в этих мезофазах схематически представлены на рис. 1.1.4 и 1.1.5.

С. Чандрасекар

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

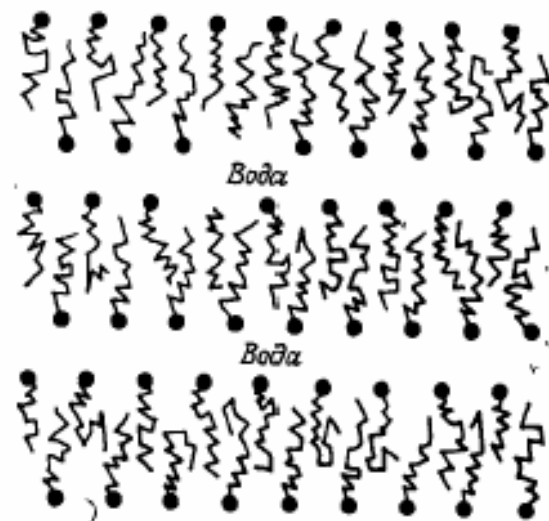


Рис. 1.1.4. Ламеллярная фаза «мыльных ядер».

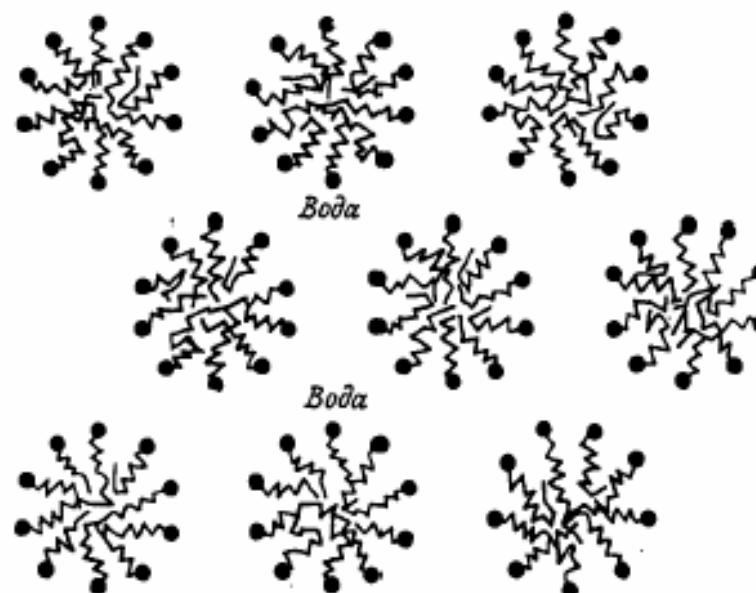


Рис. 1.1.5. Гексагональная, или средняя, фаза «мыльных ядер».

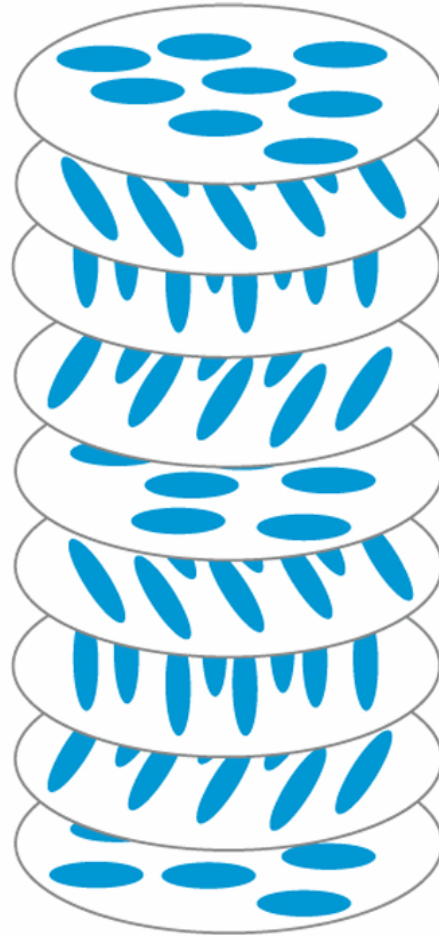


нематические



смектические

↑
направление преимущественной ориентации осей молекул – директор, n



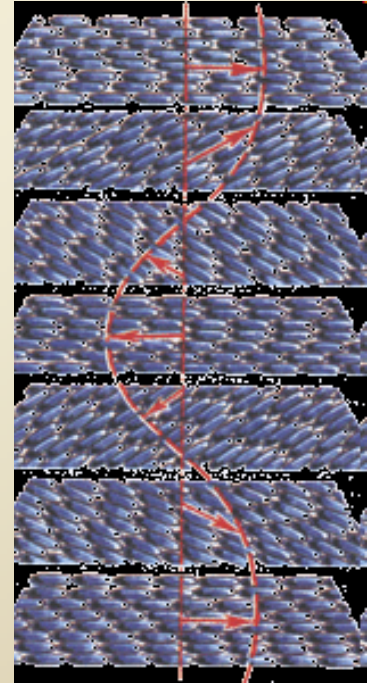
холестерические

A B

B A

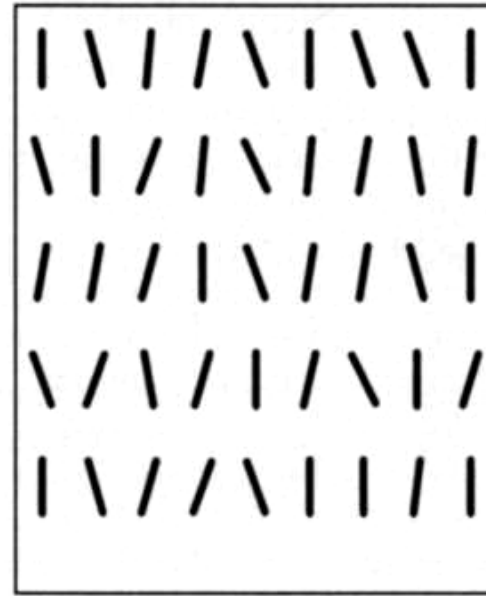
A B

↑
период повторяемости структуры

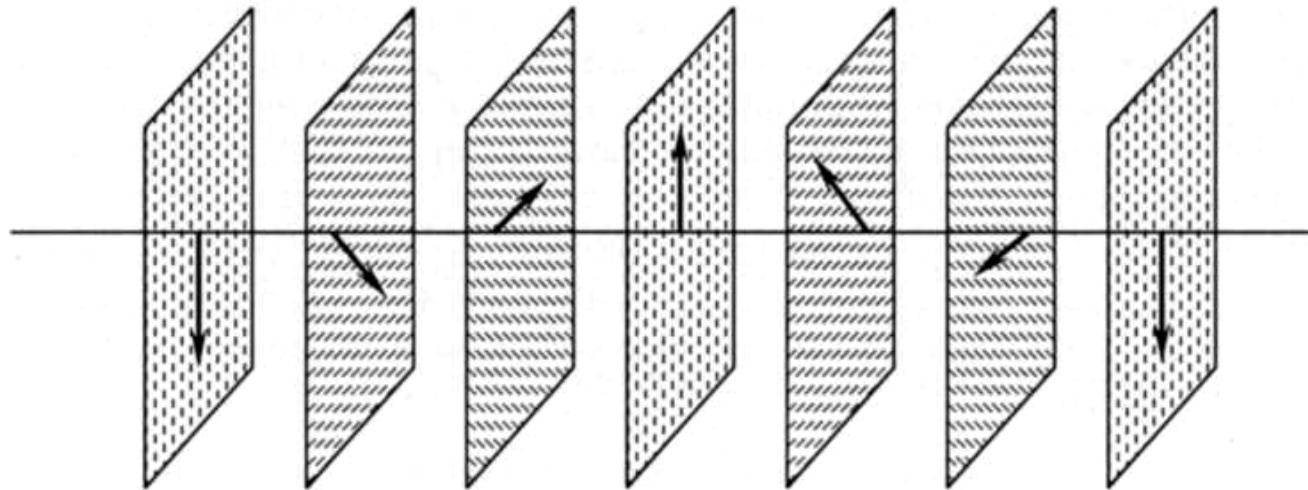




a

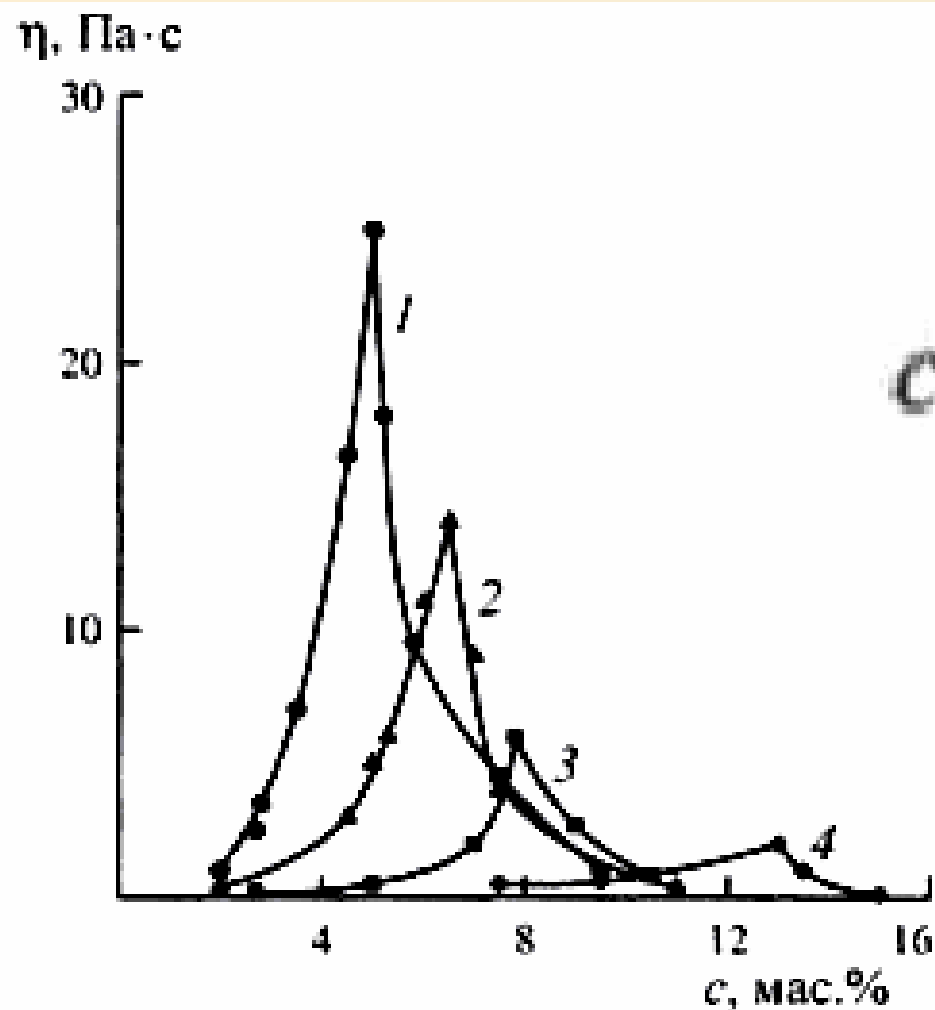


b



b

Три типа жидкокристаллического упорядочения: *a* – нематическое, *b* – смектическое; *в* – холестерические жидкие кристаллы. Стрелкой указано направление директора – вектора преимущественной ориентации



$$c^* \sim 1/M$$

Концентрационные зависимости вязкости для растворов поли-*n*-бензамида с $M \cdot 10^{-3}$: 1 – 29,4; 2 – 22,2; 3 – 17,5, 4 – 11,0

Перстень настроения



1988 г. Ноябрь

Том 156, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

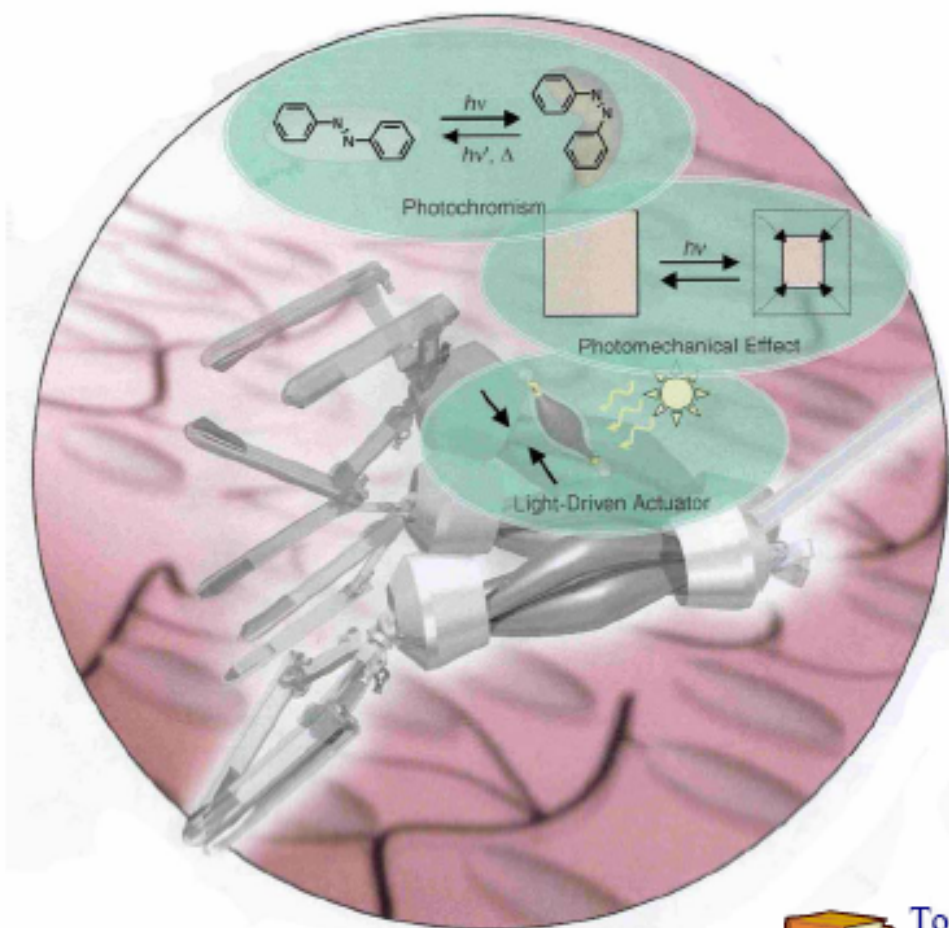
**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

А. Н. Семенов, А. Р. Хохлов

Искусственные мускулы на основе жидкокристаллических эластомеров

Принцип

Встраивание азобензолсодержащих групп в состав макромолекул



- Под действием света происходит *транс-цис* изомеризация азобензольных групп.
- Образец полимера меняет свои размеры
- Фотохимическая реакция ведет к фотомеханической работе



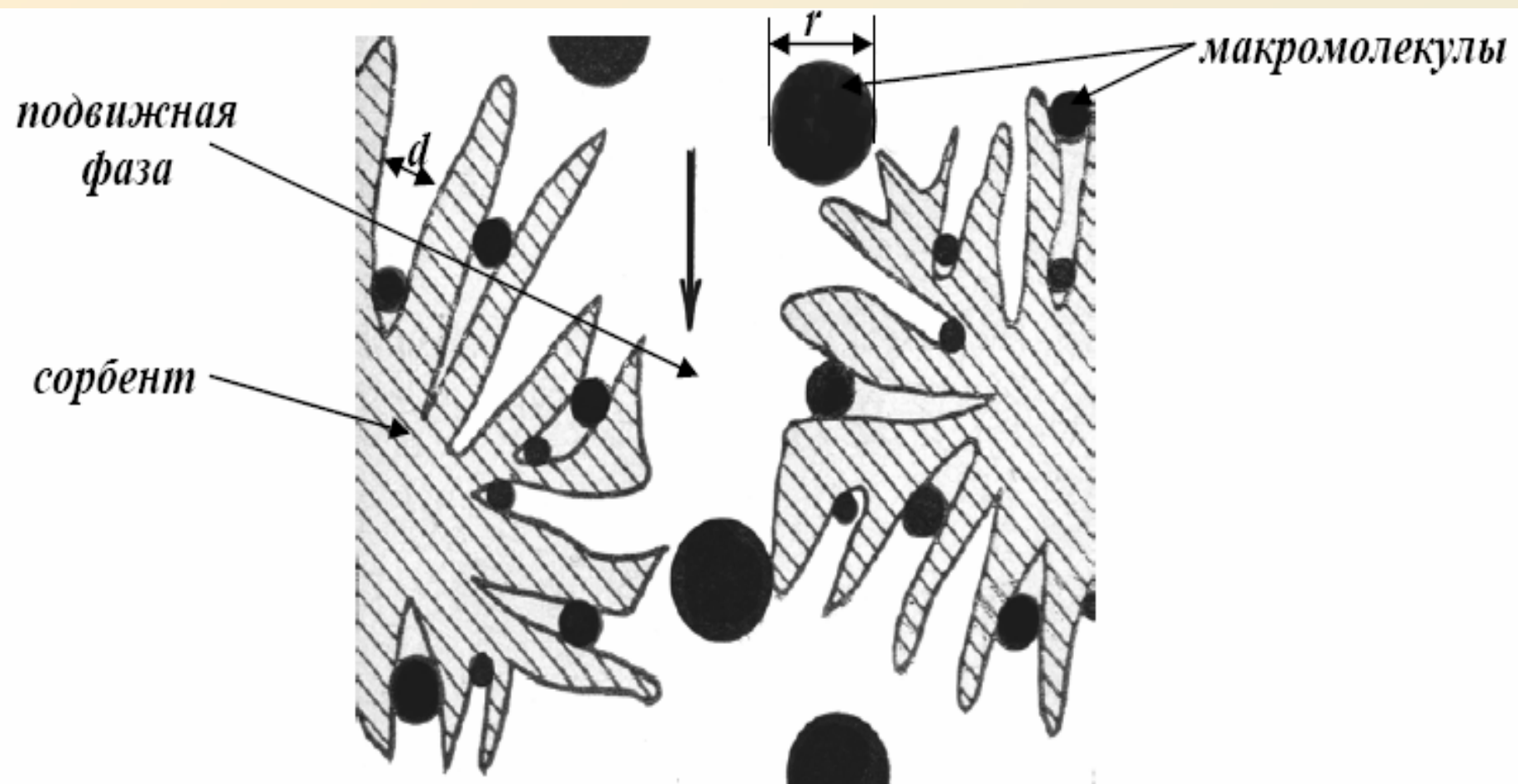
Светуправляемый
актюатор

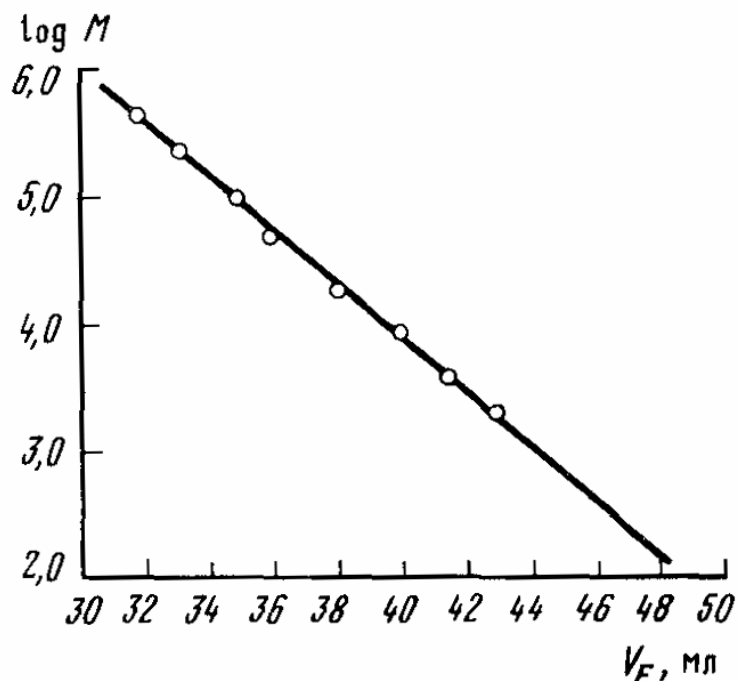
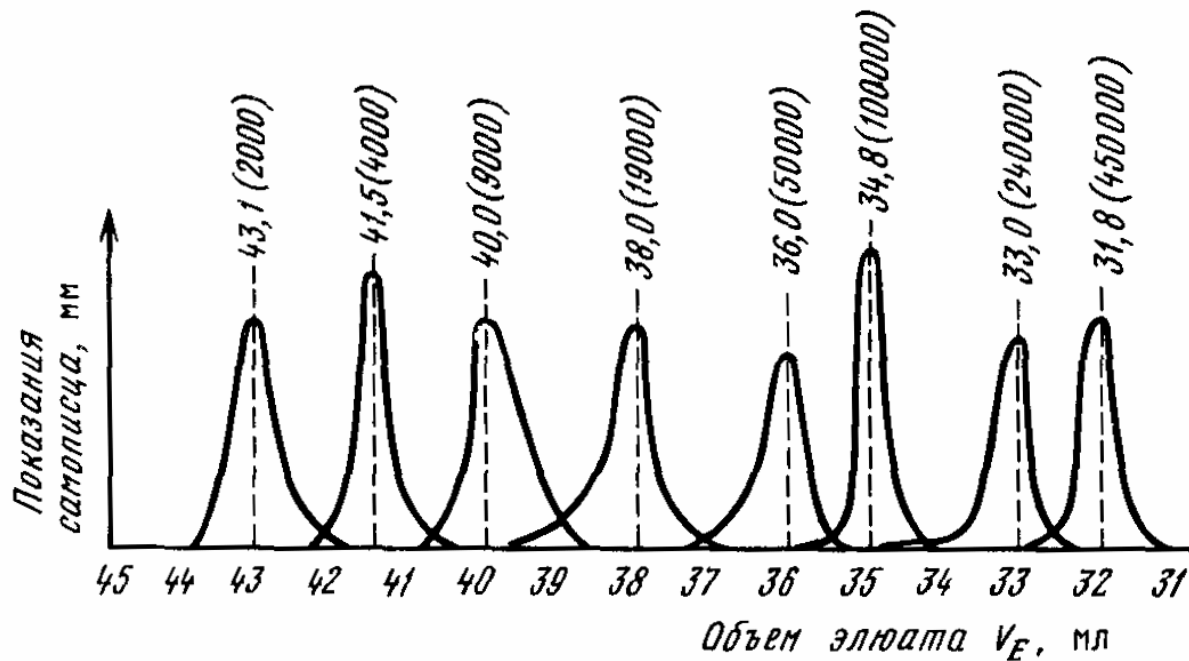


Tomiki Ikeda, Jun-ichi Mamiya, Yanlei Yu // *Angewandte Chemie International Edition*, v.46, №4, 506-528, 2007

Фракционирование полимеров

1. Дробное осаждение (добавка осадителя, охлаждение).
2. Дробное растворение.
3. Гель-проникающая хроматография (size exclusion chromatography).
4. Лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия с участием матрицы (matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy - MALDI).





ГПХ-хроматограммы для набора стандартных образцов полистирола

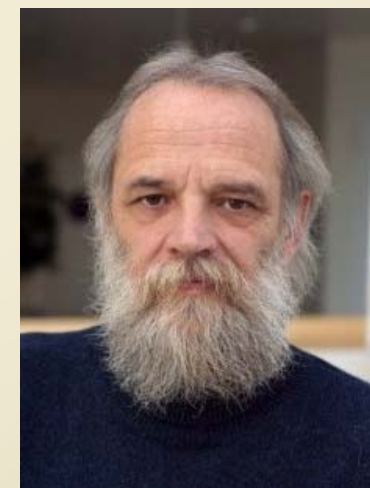
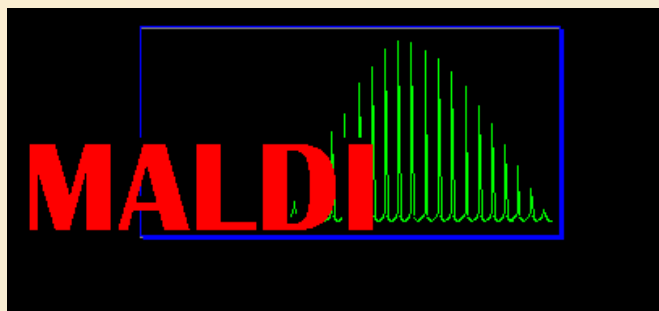
Цифры над каждым пиком соответствуют объему элюата и молекулярной массе (в скобках). Прибор: Waters ALC/GPC-244; колонка: μ стиргель 10^5 , 10^4 , 10^3 и 500 и 100 Å; чувствительность: (RI) 2X; давление 70 пси; растворитель: толуол; концентрация: 0,5%; введенный объем: 100 мл; температура: 25 °C

Калибровочная кривая ГПХ, связывающая $\log M$ и объем элюата V_E



Гель-проникающий хроматограф Knauer WellChrom

**Матрично-активированная лазерная
десорбция/ионизация
Matrix Assisted Laser Desorbption/Ionization**

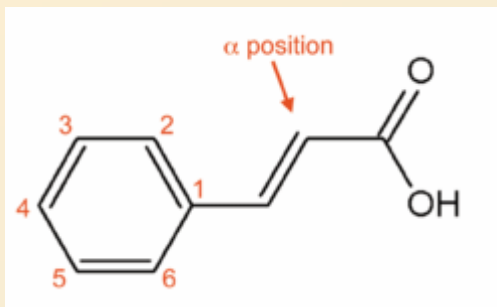
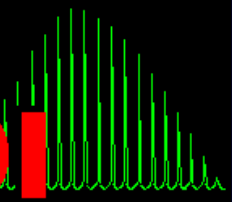


**Придумали немцы Франц
Хилленкамп и Михаель Карас в
1987 году**

**Нобелевскую премию 2002 года
получил инженер Коичи Танака
(Shimadzu)**

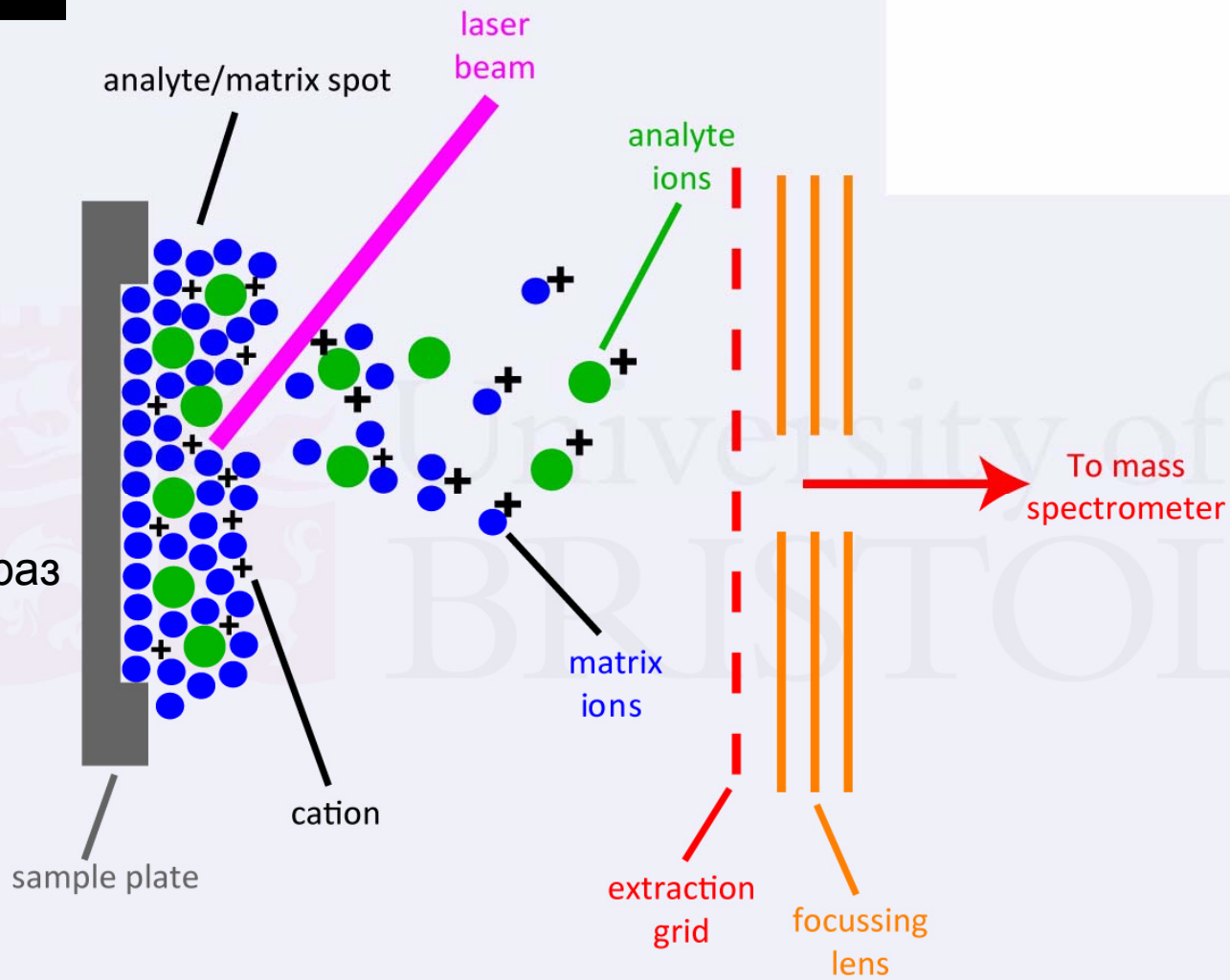


MALDI



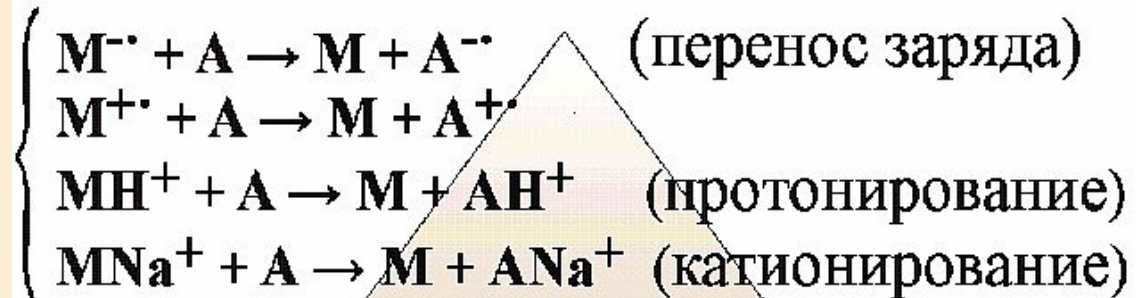
УФ-поглотителя в 10000 раз больше, чем полимера

330-360 нм

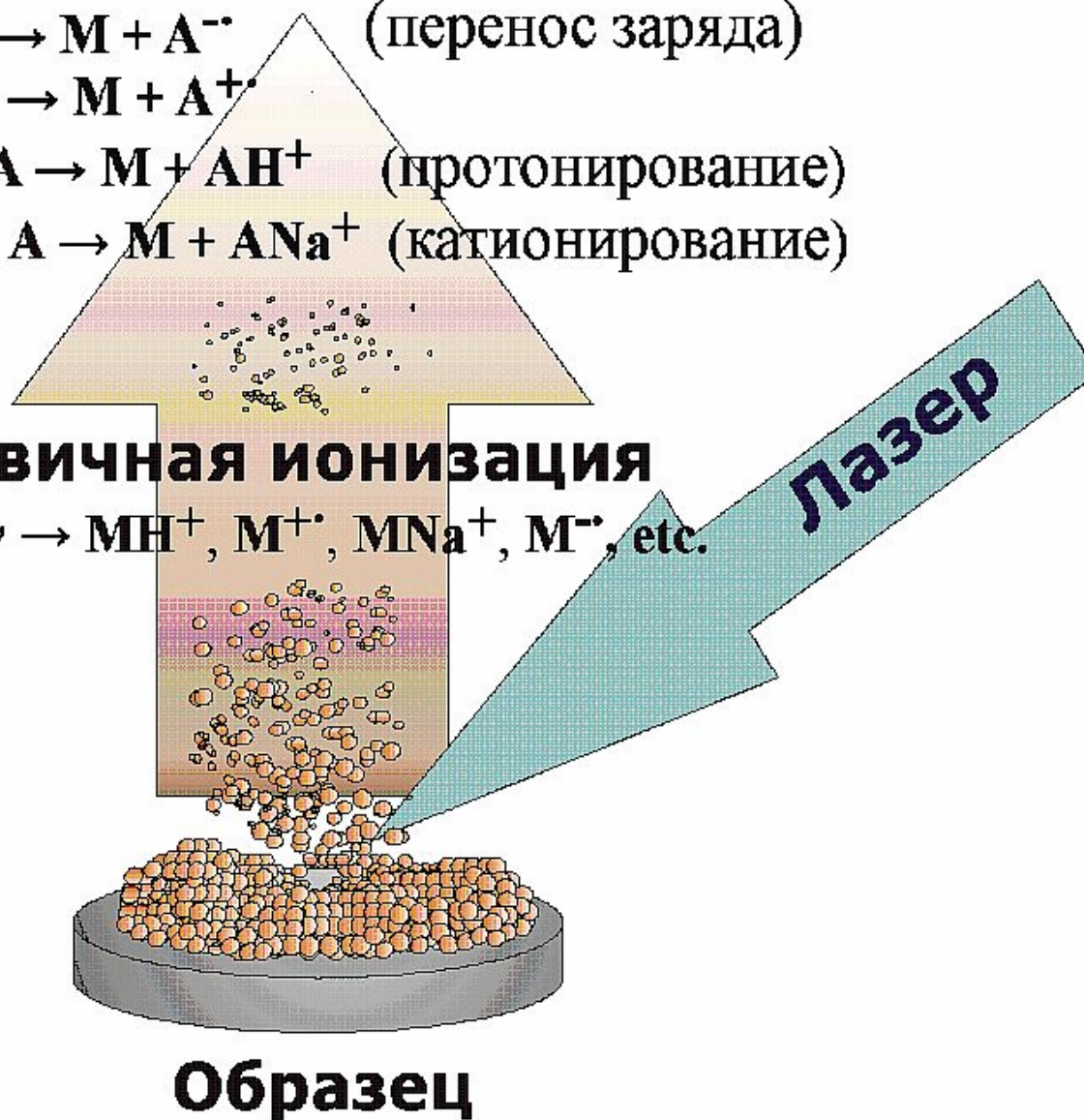


Вторичная ионизация

Ион-молекулярные реакции:

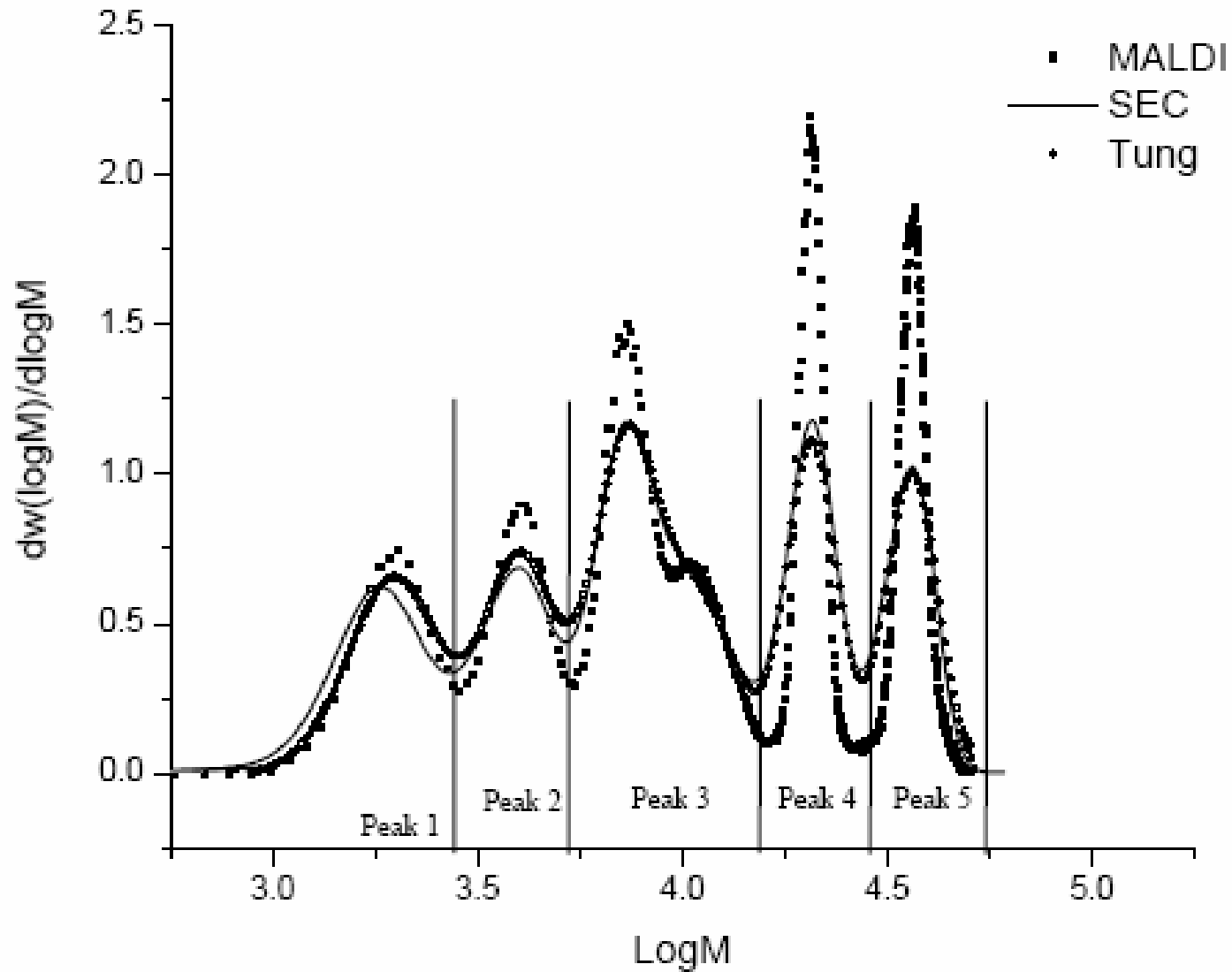


Первичная ионизация



A skeleton of *Dimetrodon grandis* in the National Museum of Natural History, Washington





A comparison of the MMD obtained by MALDI and SEC. The MALDI signal was subjected to broadening by Tung's equation



Времяпролетный МАЛДИ масс-спектрометр Bruker Microflex LT

Позволяет анализировать
молекулярно-массовые
характеристики в
диапазоне молекулярных
масс от 50 до 1 000 000
а.е.м.