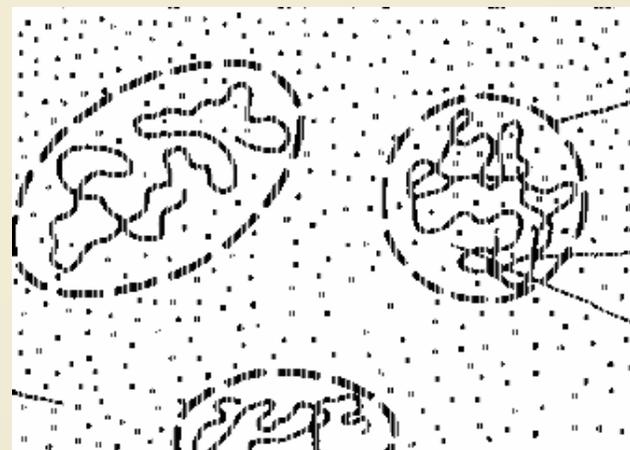
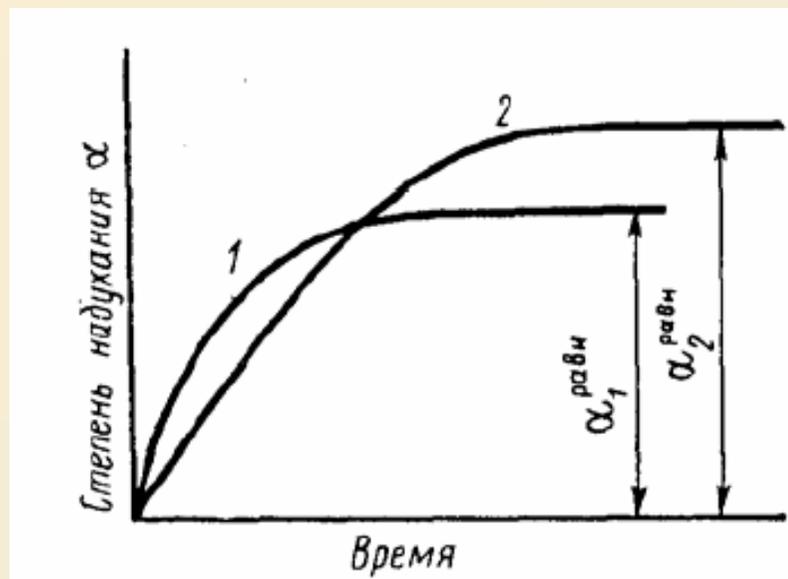
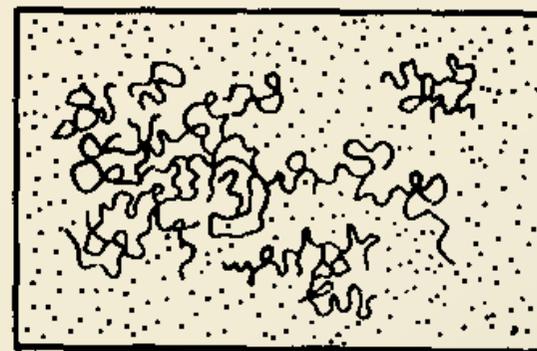
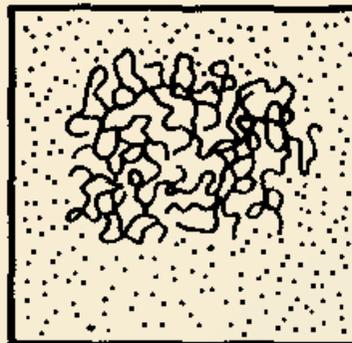
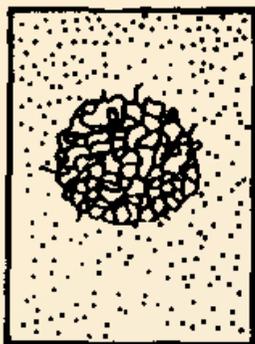


## Тема 8 Розчини полімерів

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.  $\Theta$ -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,

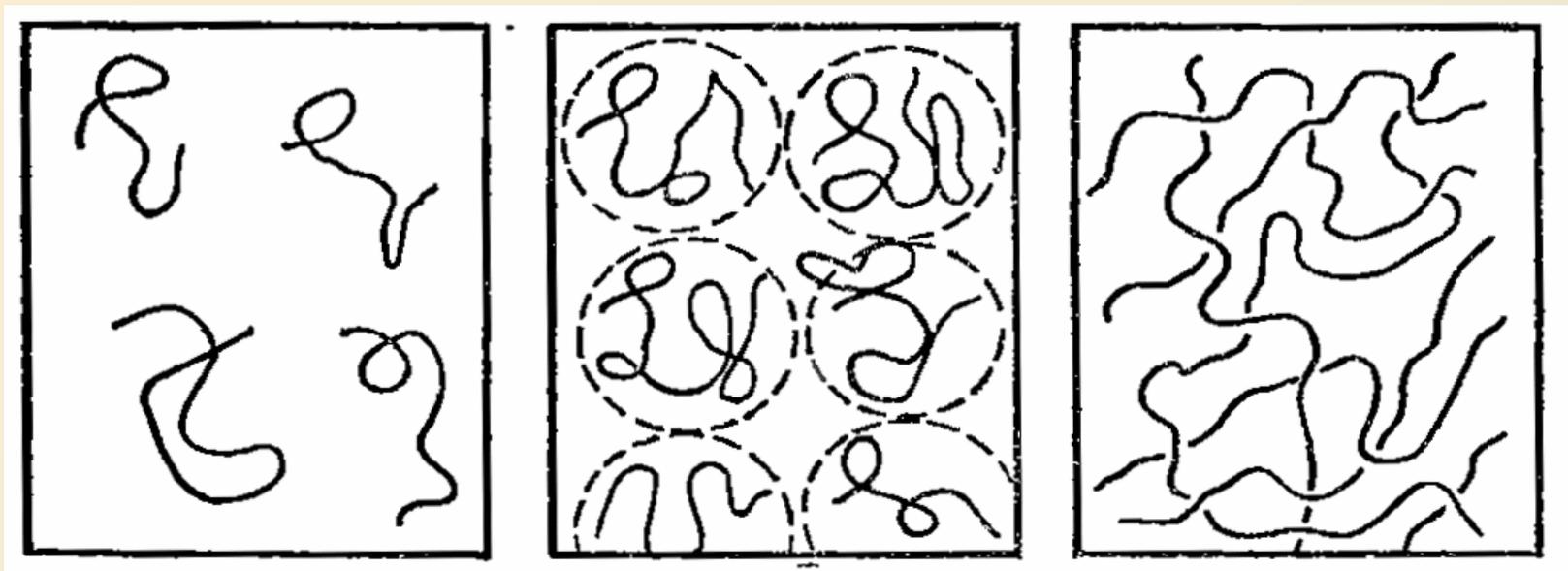
## **Золь-гель равновесие**

## 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?**



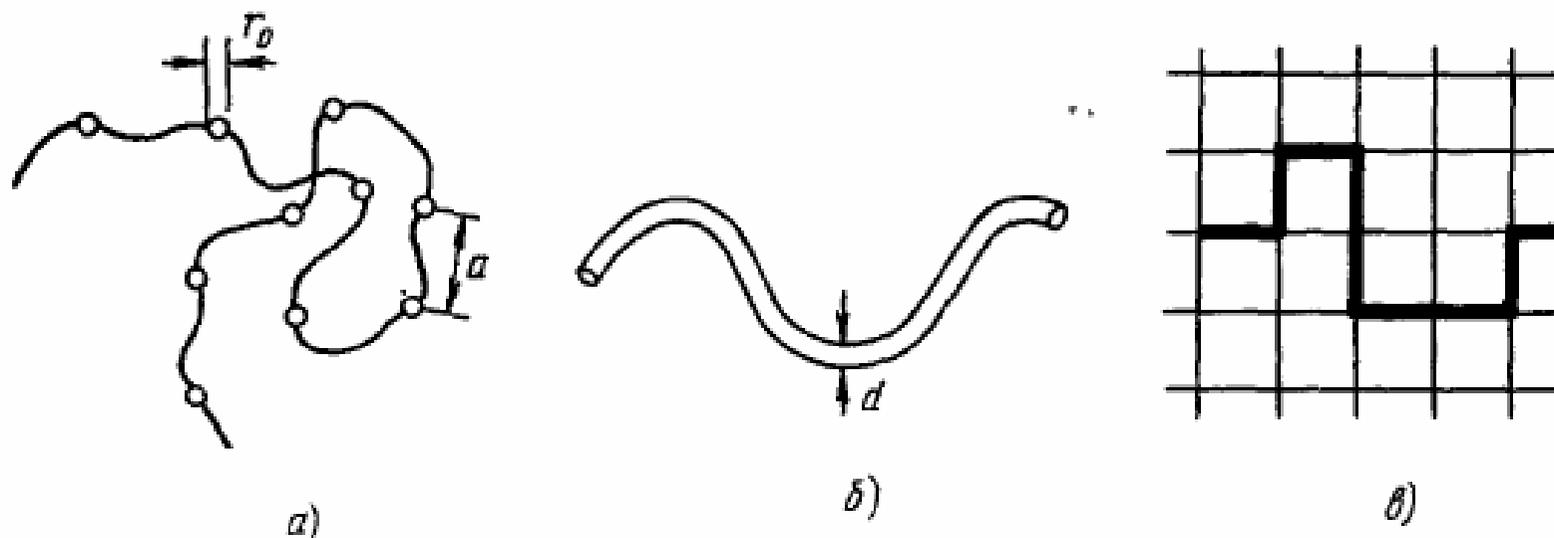
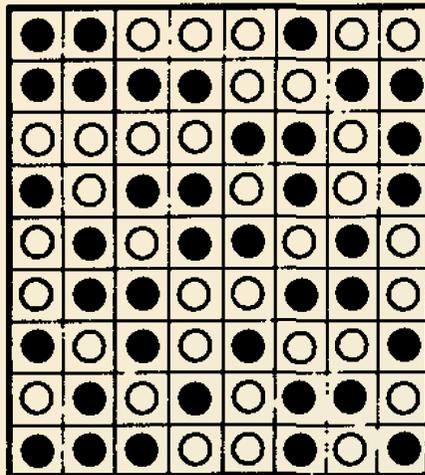
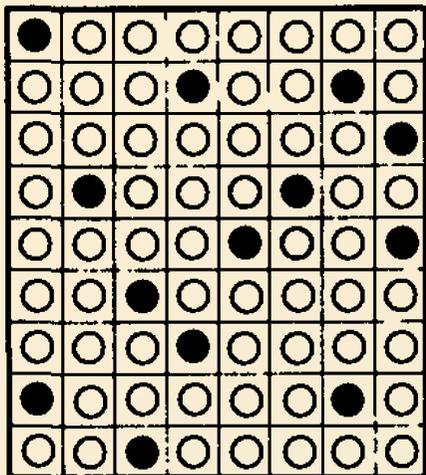


Рис. 1. Модели полимерной цепи: модель бусинок (а), персистентная модель (б), решеточная модель (в).

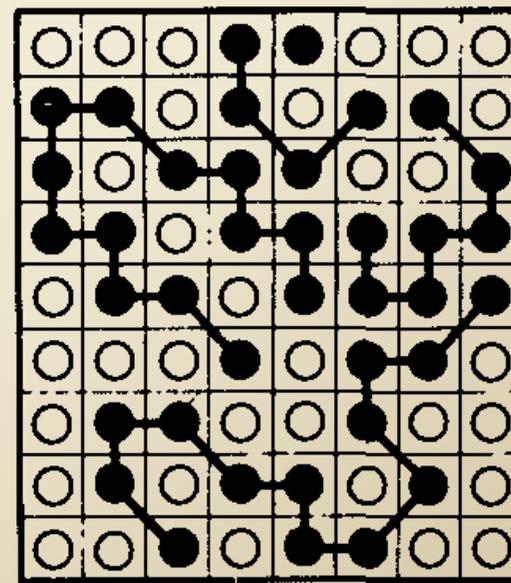
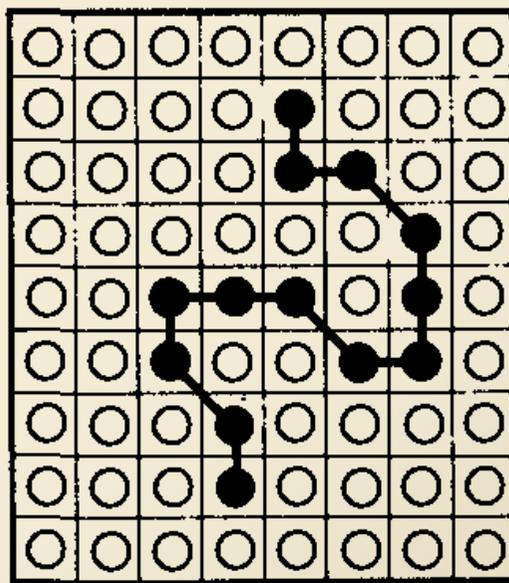
## Теория Флори-Хаггинса. Расчет энтропии смешения

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.
- $\sigma$  сегментов в макромолекуле.
- Число ячеек в решетке равно  $N_1 + \sigma N_2$ .
- Координационное число решетки  $Z$ .

Доля ячеек, занятых сегментами  $i$  макромолекул

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

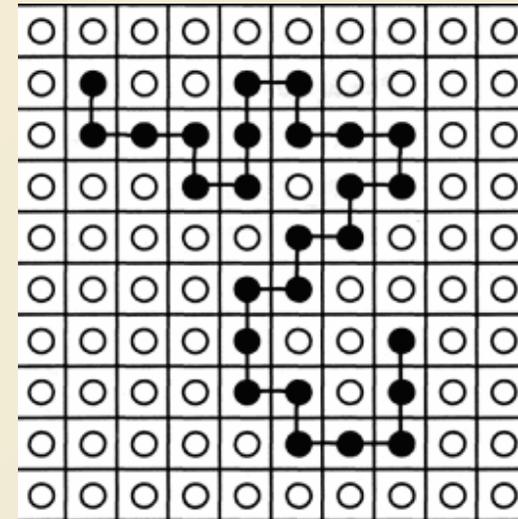
Добавляем еще одну макромолекулу

**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  $\sigma$ , или мы размещаем полимерную молекулу в тех же ячейках, но первый сегмент попадает в ячейку  $\sigma$ , 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*<sub>2</sub>! 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	$\Delta H$ , 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  $\chi_1$  для  
некоторых растворов полимеров**

**Внимание!**

Полимер	$\chi_1$ , растворитель		
Полиэтилен	0,36 бензол	-0,02 циклогексан	-0,05 <i>n</i> -декан
Полиизобутилен	0,55 <i>n</i> -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 <i>n</i> -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  $\chi_1$  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  $\chi_1$  для хороших и плохих растворителей?**

- 1) Распределение сегментов.**
- 2) Размещение сегментов по законам статистики – нарушается, если  $\Delta E$  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***

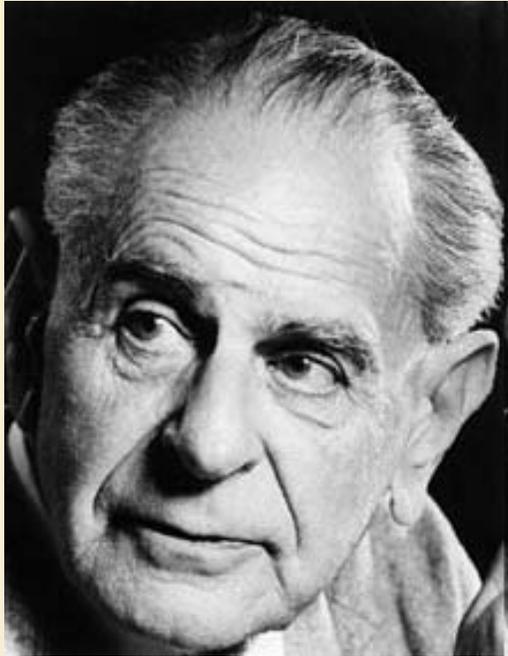


**Rudolf Peierls**  
1907-1995

**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**

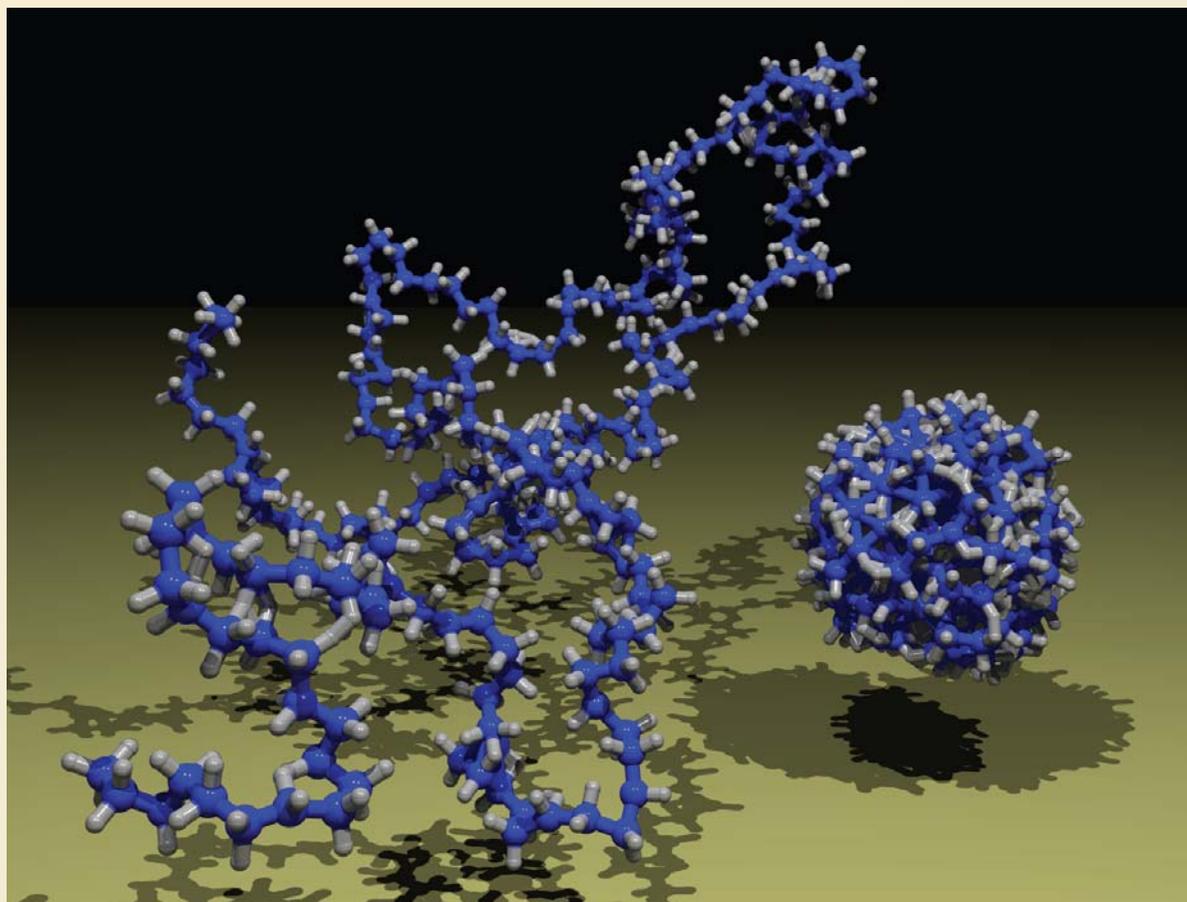
**Logic of Scientific Discovery**

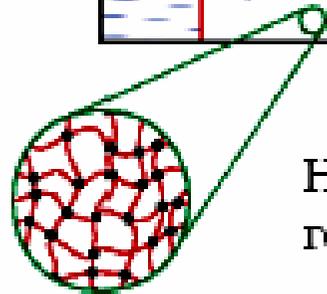
**1959**

- 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

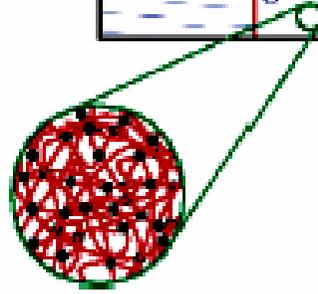
Объемная доля полимера в идеальном клубке





Набухание  
геля

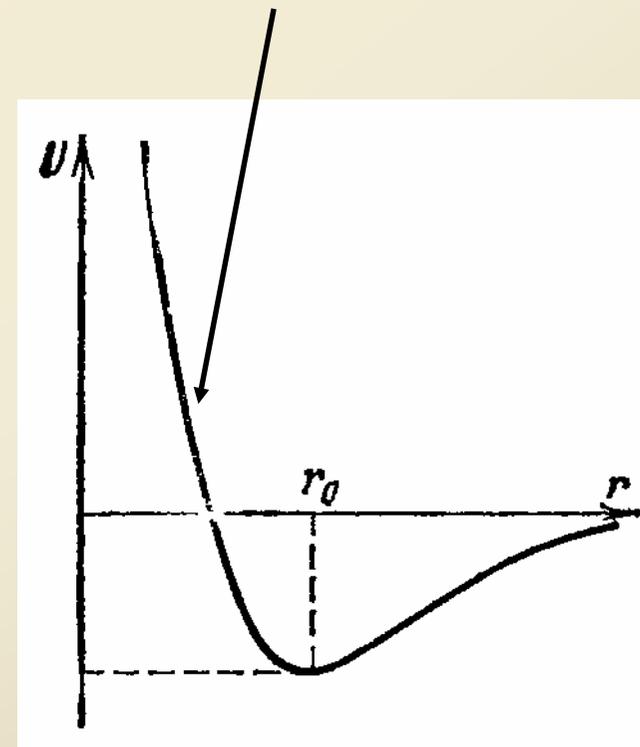
**отталкивание**  
мономерных звеньев



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

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

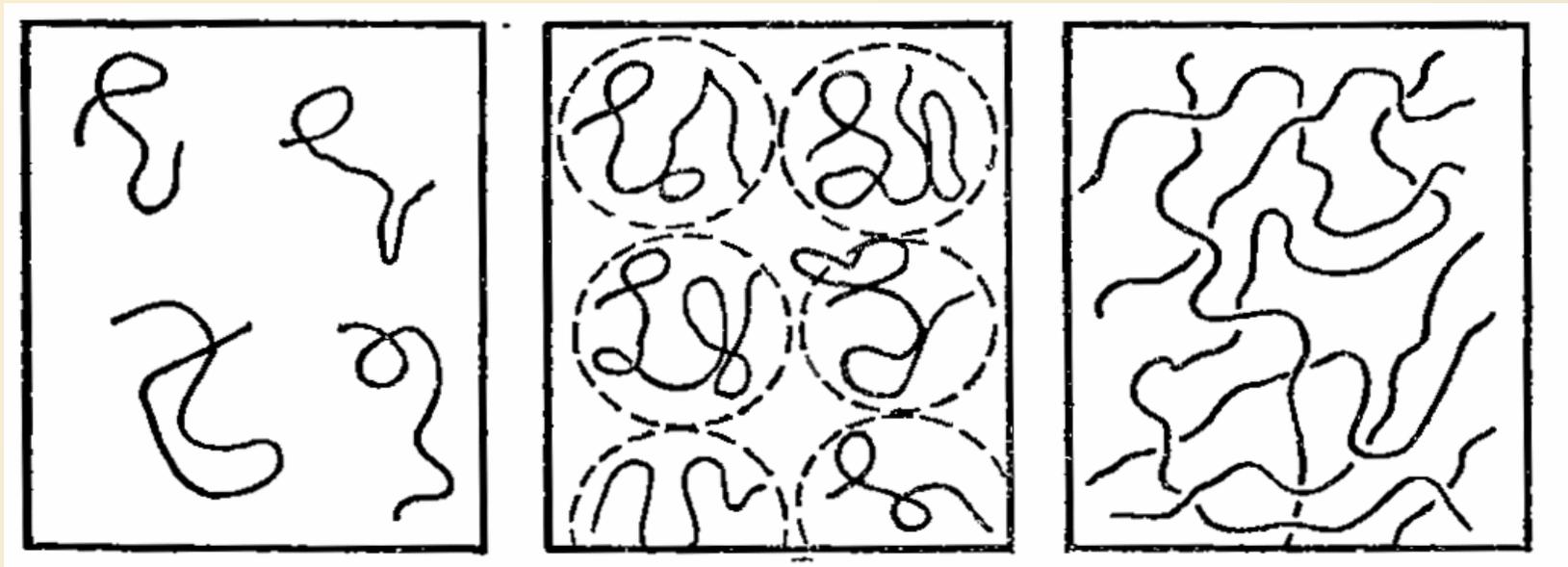
Объемная доля, занятая полимером, очень мала, в клубке очень много “пустых мест”.

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

## Концентрация *кроссовера*

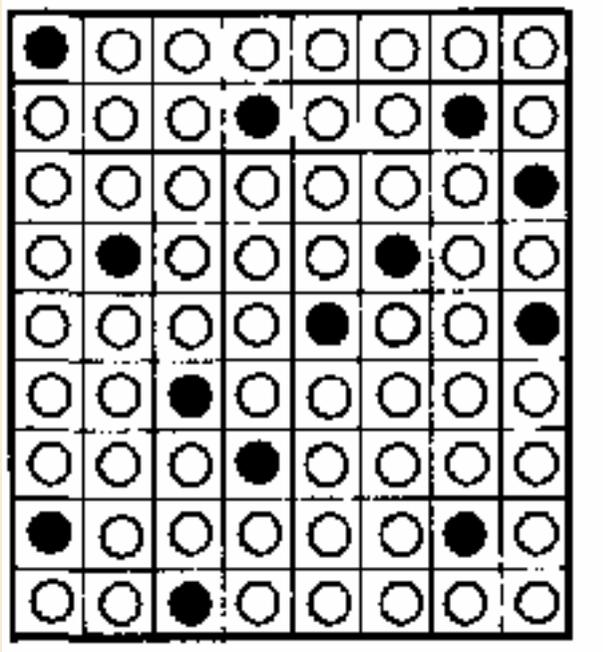
Средняя концентрация звеньев в клубке  $V \sim R^3 = l^3 \cdot n^{3/2}$

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



## 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  $\varphi$  имеет соседа

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

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

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

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

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

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

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

$$Y_3 \sim 1$$

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

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

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

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

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

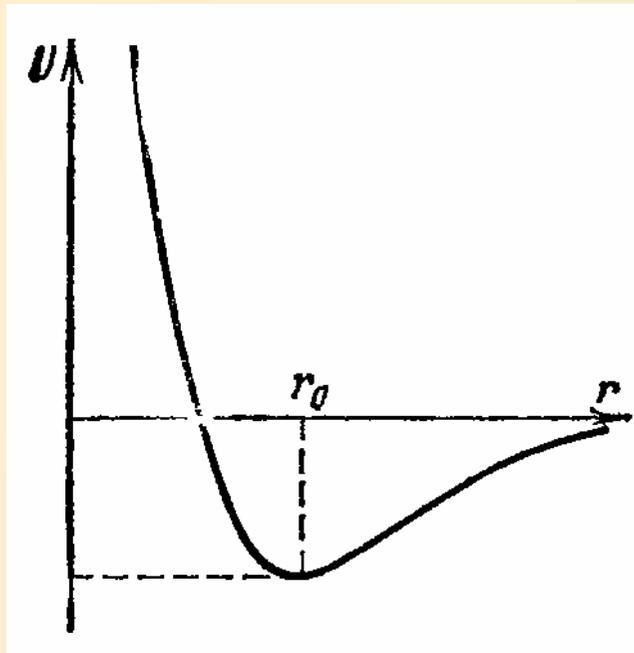
$$pV_m = RT (1 + B'_2 * p + B'_3 * p^2 + \dots)$$

Энергия взаимодействия звеньев в объеме клубка ( $V$ )

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

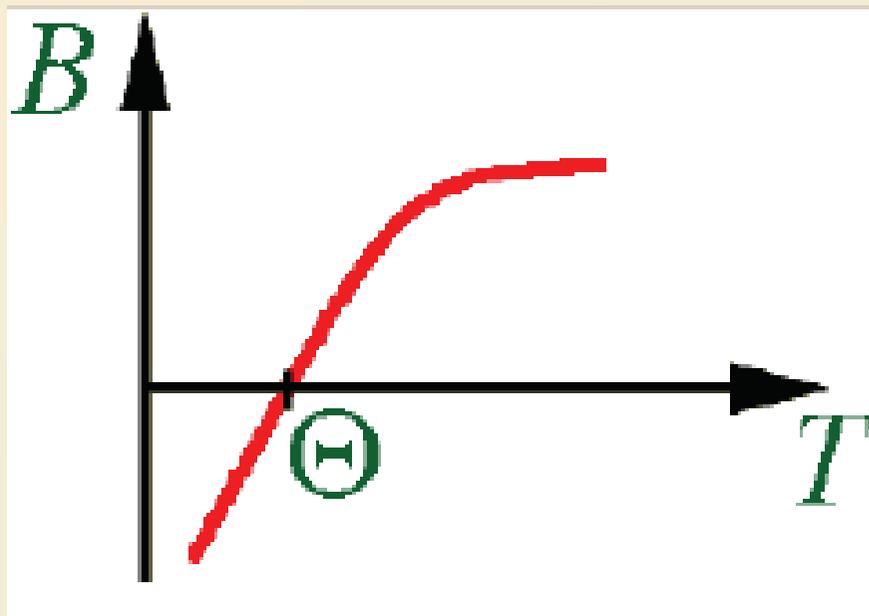
Энергия парных взаимодействий

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



## Энергия притяжения звеньев и $kT$

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



Θ-температура

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

## Набухание полимера в хорошем растворителе (Флори, 1949)

Равновесный коэффициент набухания  $\alpha$

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

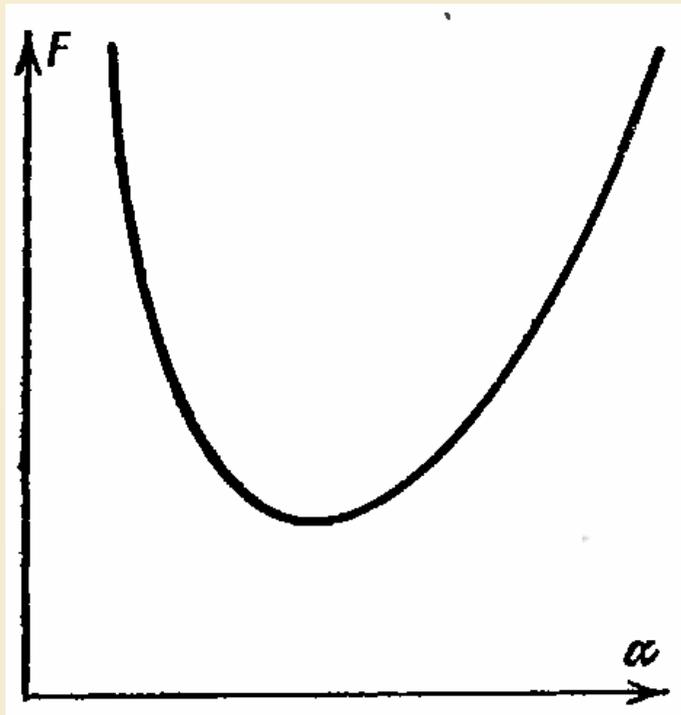
$$U(\alpha) = V k T \cdot c^2 \cdot B_2 \sim k T \cdot R^3 \cdot B_2 \cdot n^2 / R^6$$

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

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

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

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

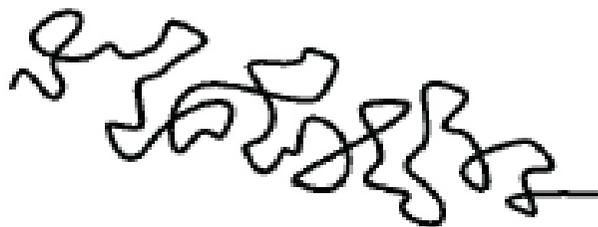


$$\frac{dF}{d\alpha} = -3K \times kT \cdot B_2 \cdot n^{1/2} / (l^3 \alpha^4) + 3kT \cdot \alpha = 0$$

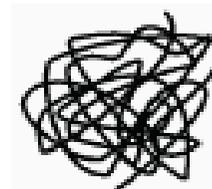
$$\alpha^5 = \frac{K \cdot B_2 \cdot n^{1/2}}{l^3}$$

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

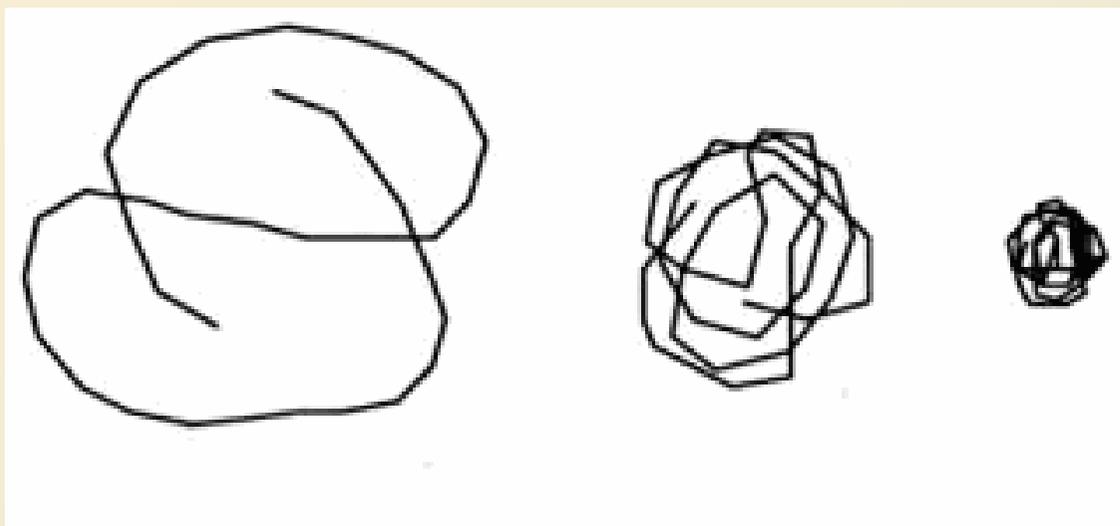
## Переход клубок-глобула

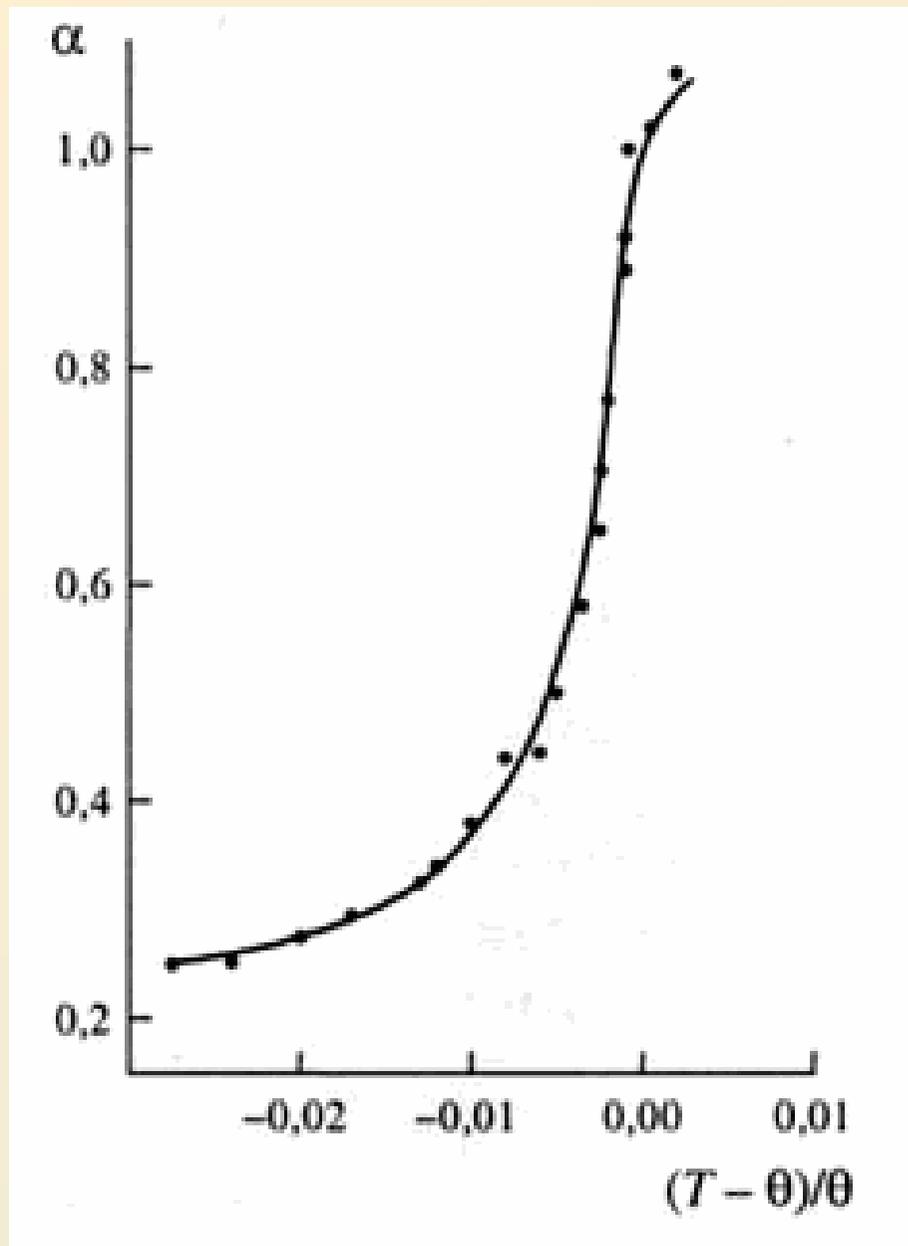


$T > \Theta, \alpha > 1$   
хороший растворитель



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





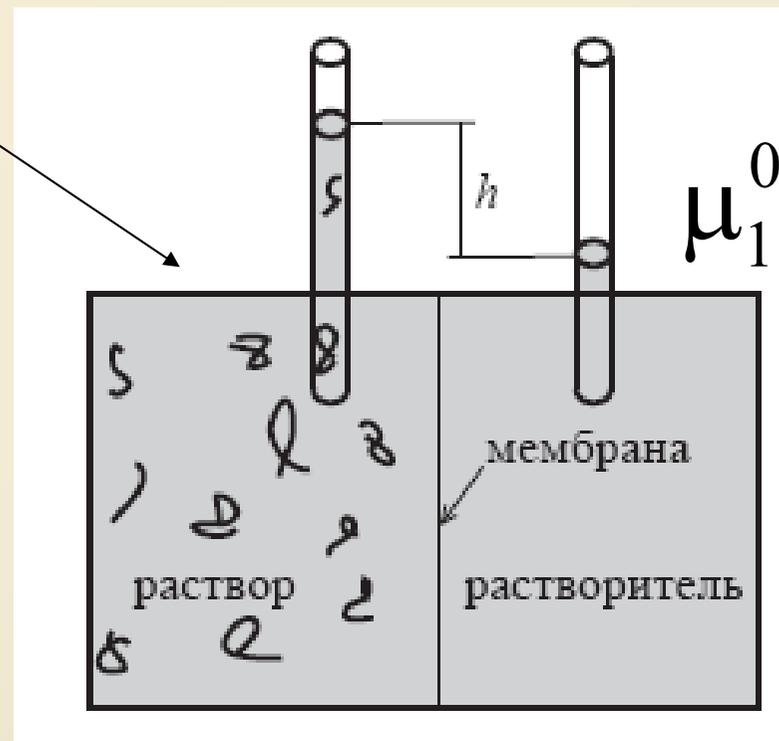
# Осмометрия очень разбавленных растворов полимеров

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

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

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

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



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

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

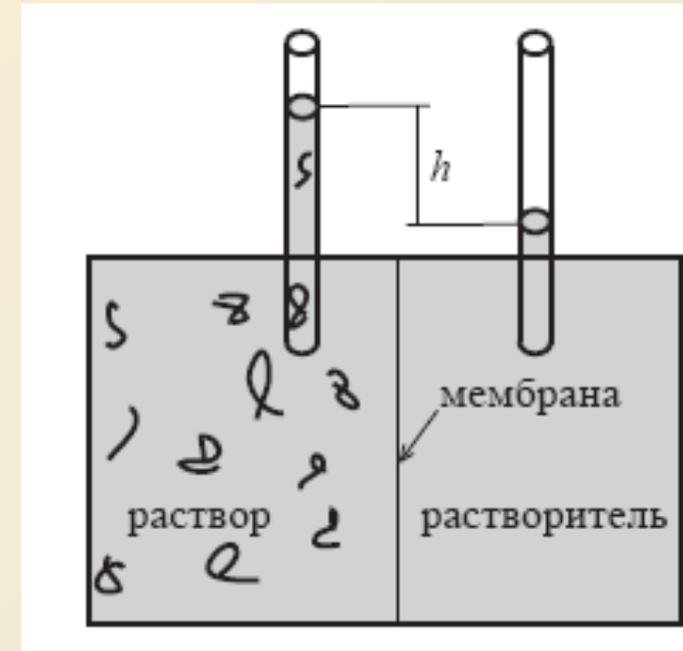
$$\ln(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots$$

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

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

$$\pi = RTC_2$$

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



$$\pi = RTC$$

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

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

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

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

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

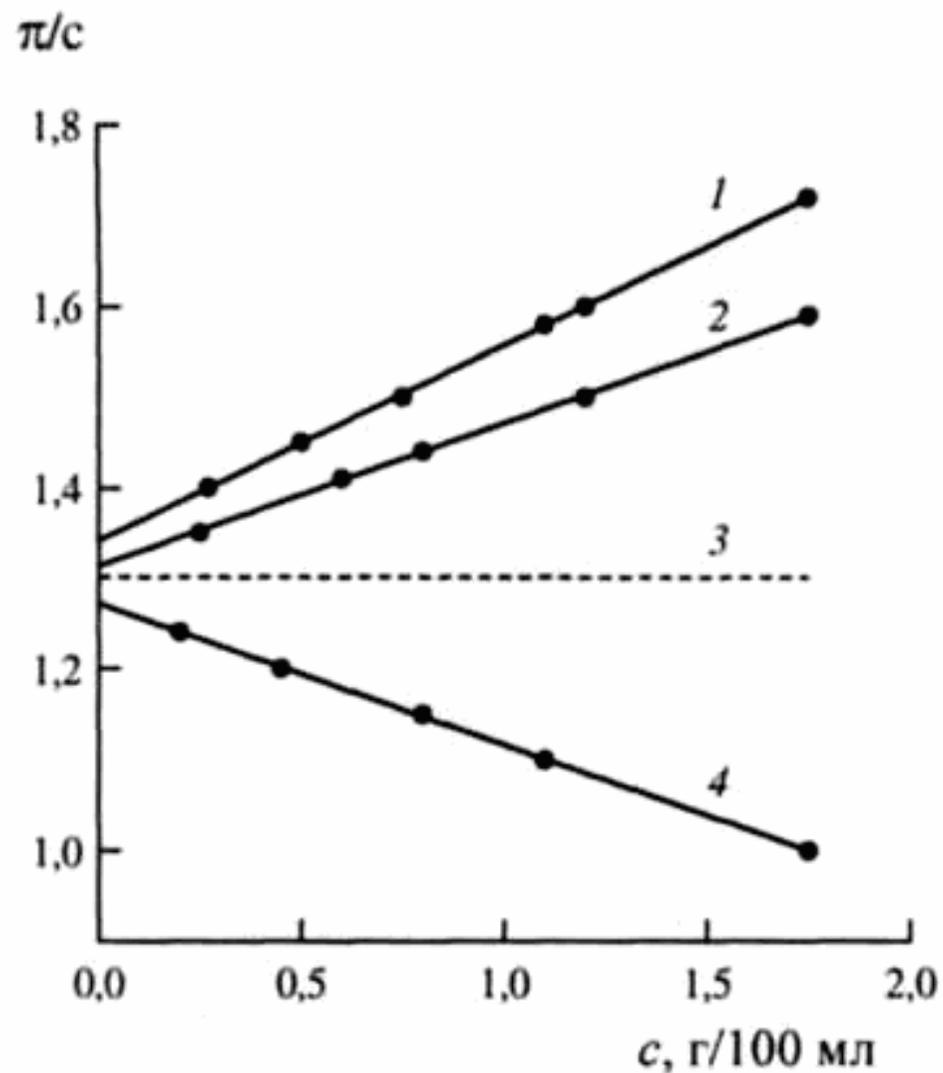
$$\frac{\pi}{c} = RT \times \left( \frac{1}{M_n} + \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) + \dots \right)$$

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

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

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

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



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

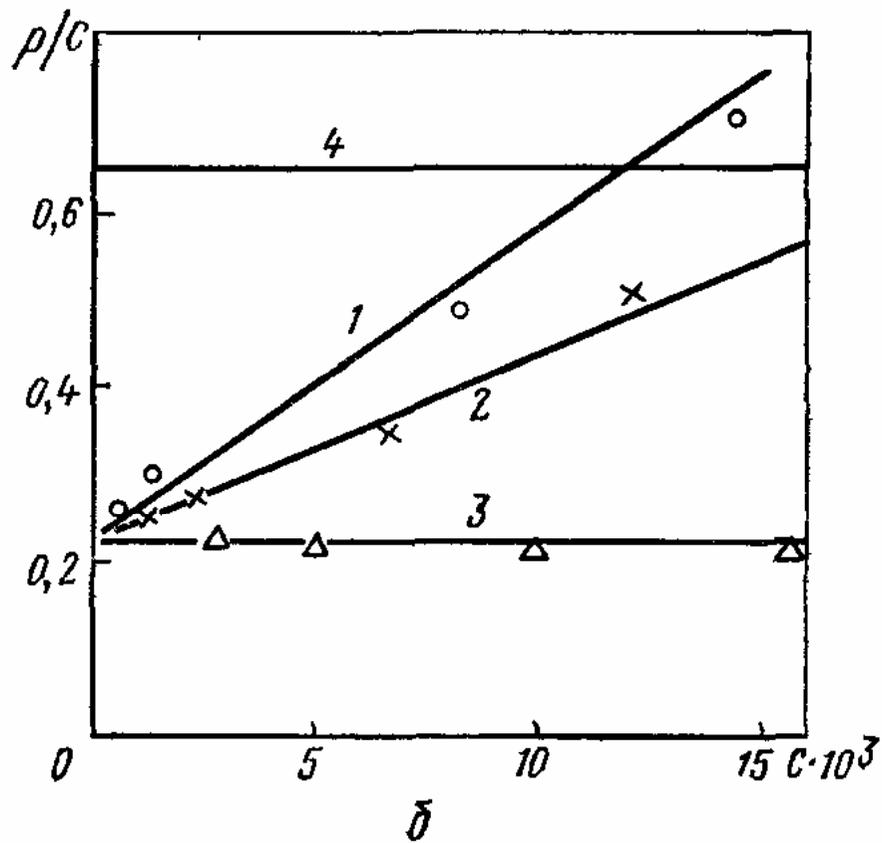
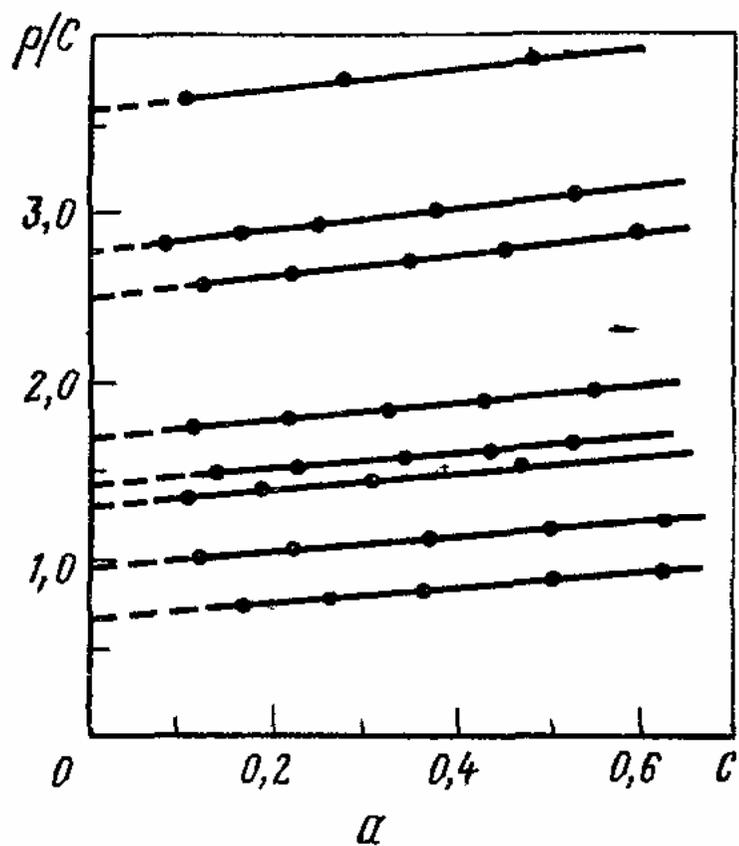
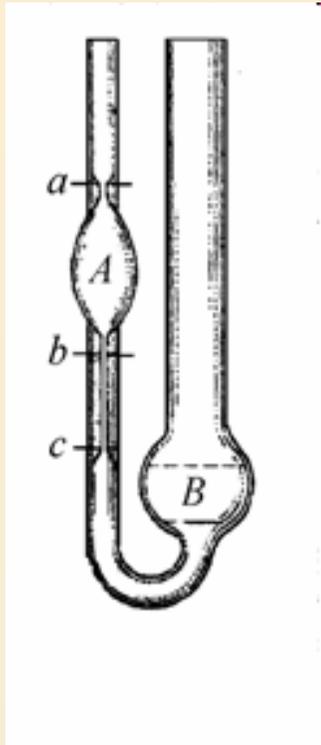


Рис. 160. Зависимость соотношения  $\rho/c$  от  $C$  для различных растворов: *а* — растворы различных фракций ацетата целлюлозы в ацетоне, *б* — растворы нитроцеллюлозы в ацетоне (1), метаноле (2) нитробензоле (3) и идеальный раствор, отвечающий уравнению Вант Гоффа (4)

# 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 визкозиметрии?

## 1. Размер сегмента Куна по $M$ или наоборот

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

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

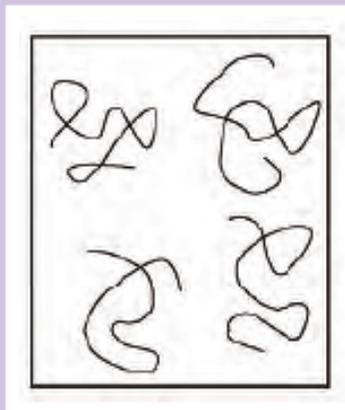
Закон Флори-Фокса  $[\eta_\theta] = 6\Phi \frac{\langle S^2 \rangle^{3/2}}{M}$

## 2. Коэффициент набухания клубка

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

### 3. Концентрация кросс-овера

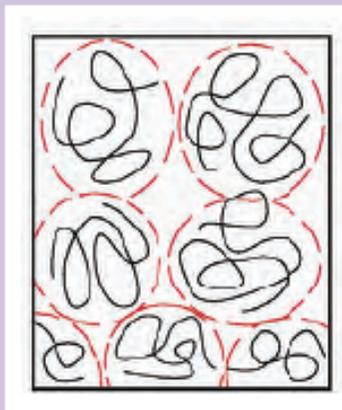
$$[\eta]c < 1$$



$$c < c^*$$

разбавленный раствор

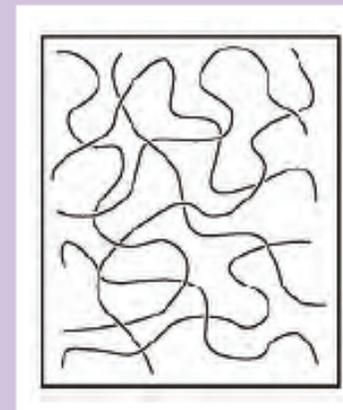
$$[\eta]c = 1-10$$



$$c = c^*$$

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:  $a = 0$

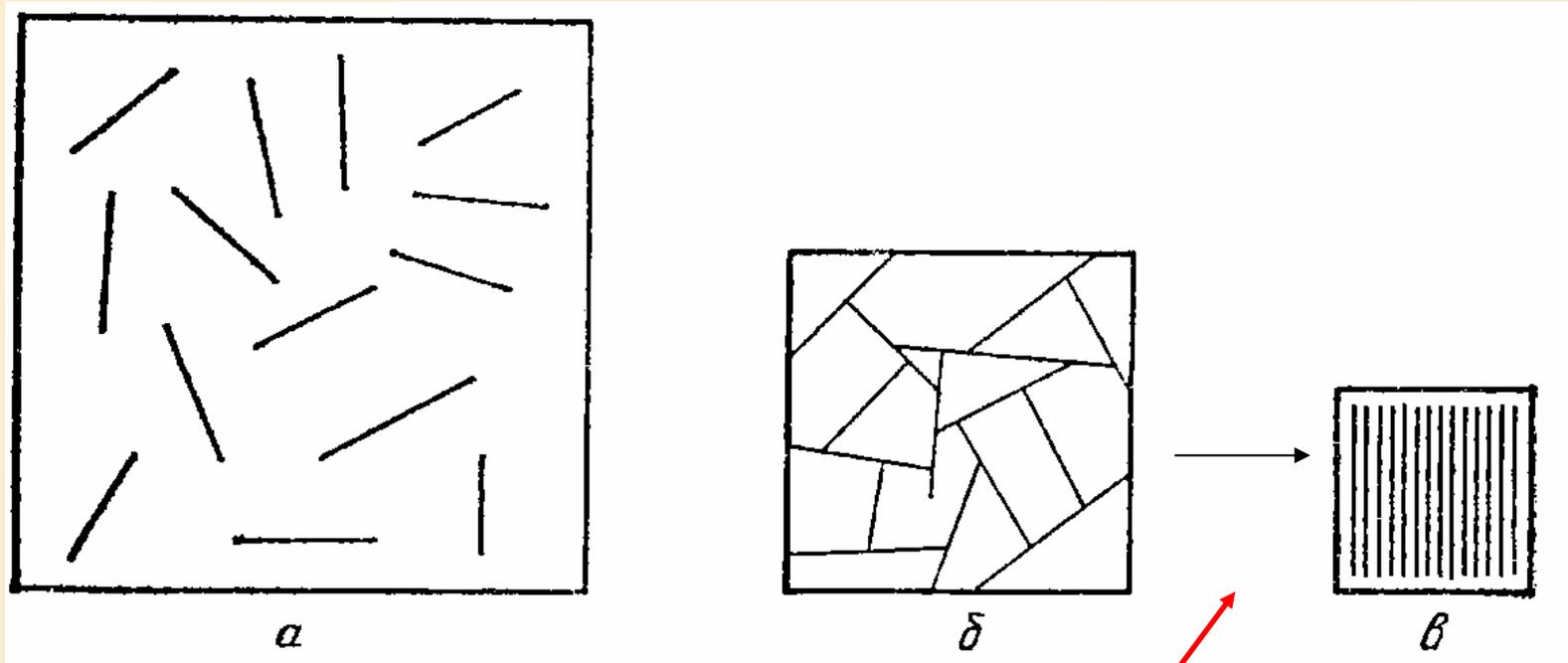
Жесткие сферы (очень разветвленные полимеры, дендримеры):  $0 < a < 0.2$

**Тета-условия:  $a = 0.5$**

Гибкоцепные полимеры:  $a = 0.5-0.8$

Палочкообразные жесткие полимеры:  $a = 1.7-2$

# Жидкокристаллическое состояние полимеров

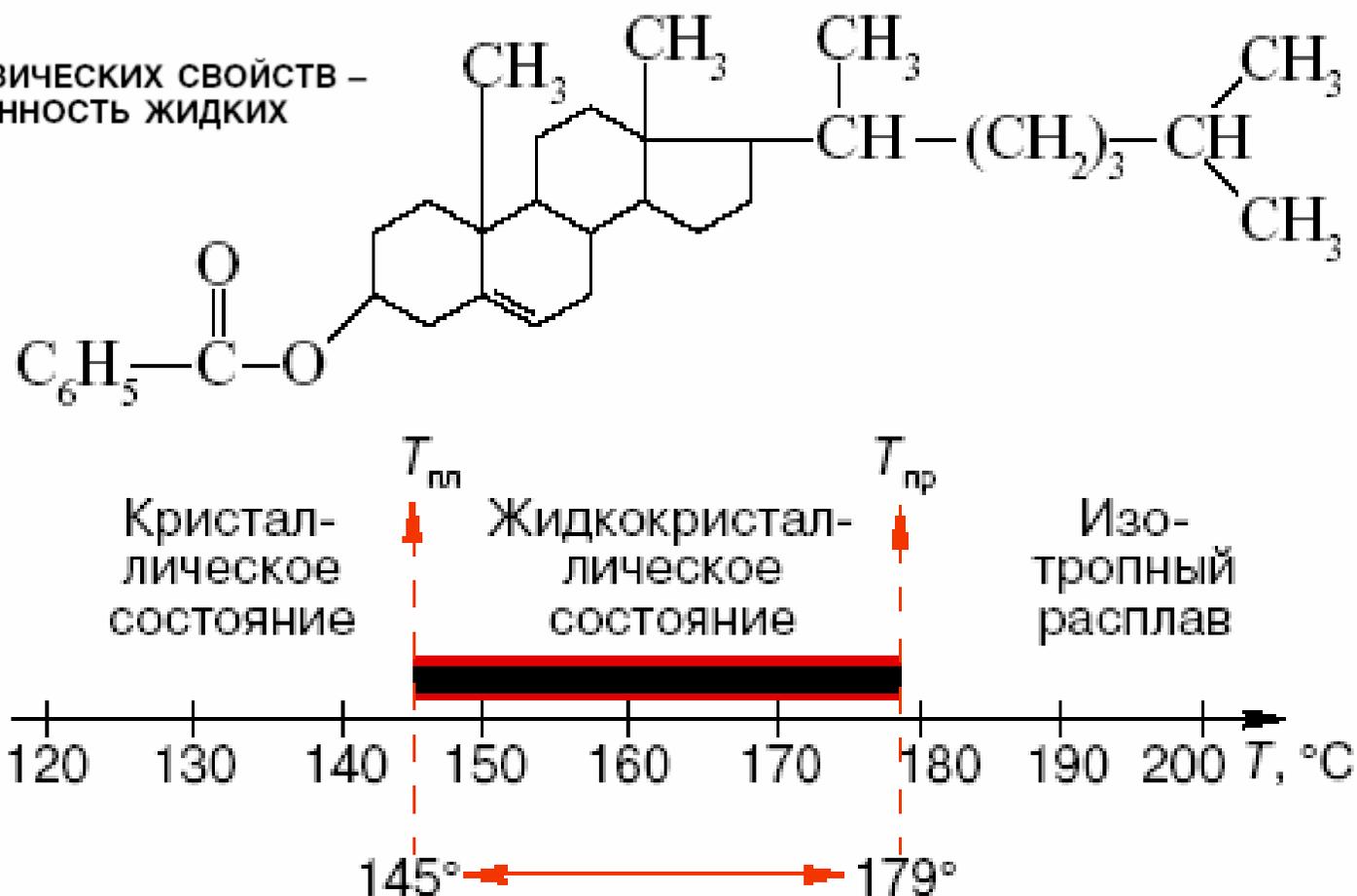


$$L/d \gg 1$$

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

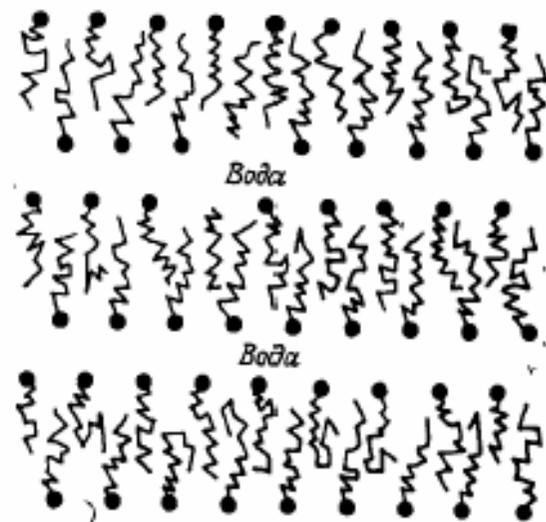


Рис. 1.1.4. Ламеллярная фаза «мыльных ядер».

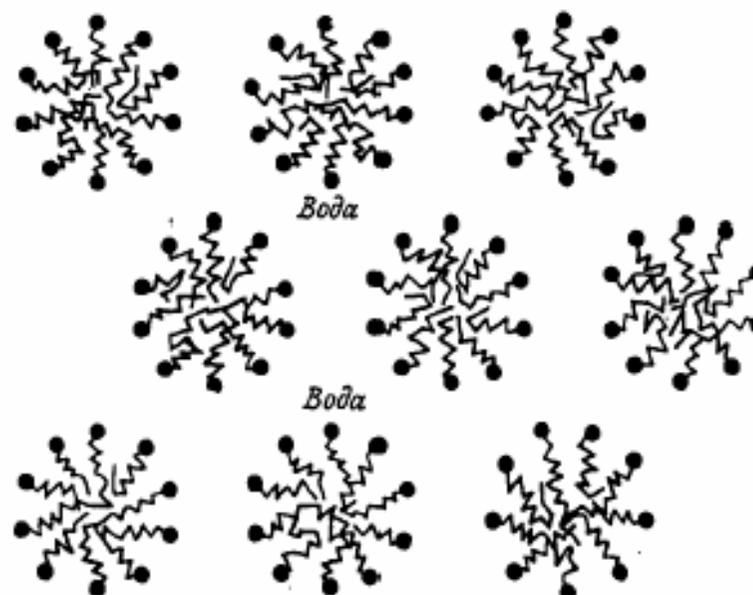
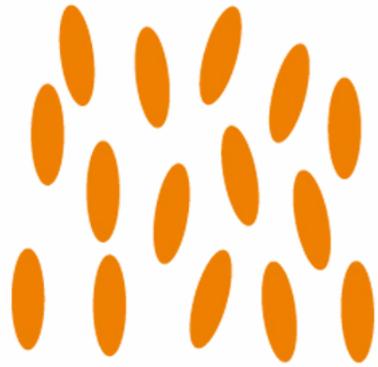


Рис. 1.1.5. Гексагональная, или средняя, фаза «мыльных ядер».

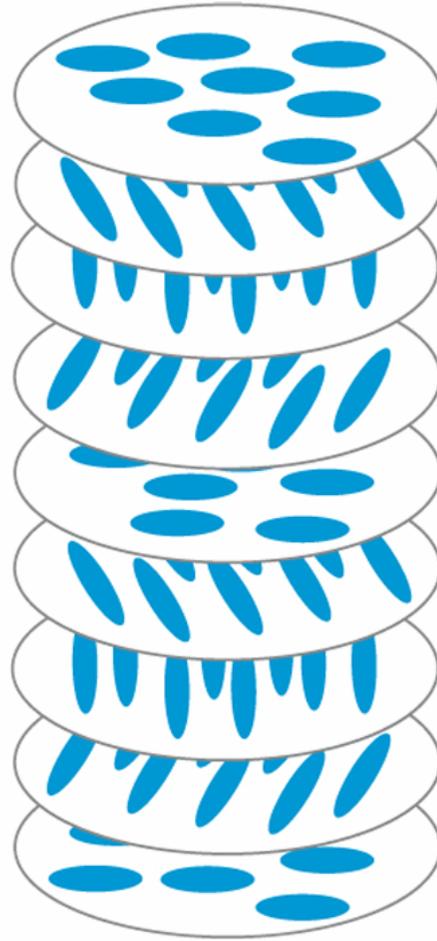


нематические



смектические

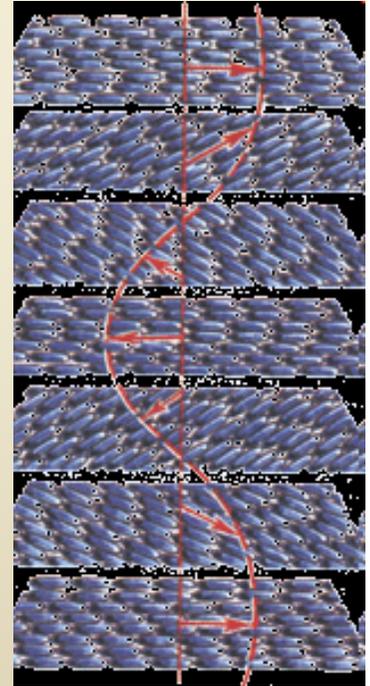
↑  
направление преимущественной ориентации осей молекул – директор, n



холестерические

A B  
B A  
A B

↑  
период повторяемости структуры

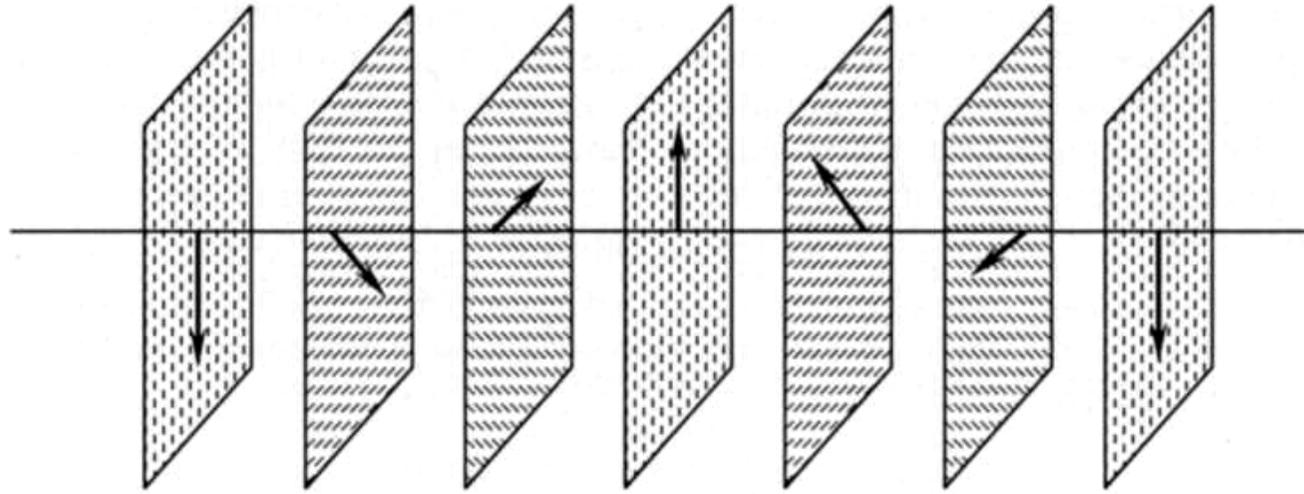




*a*

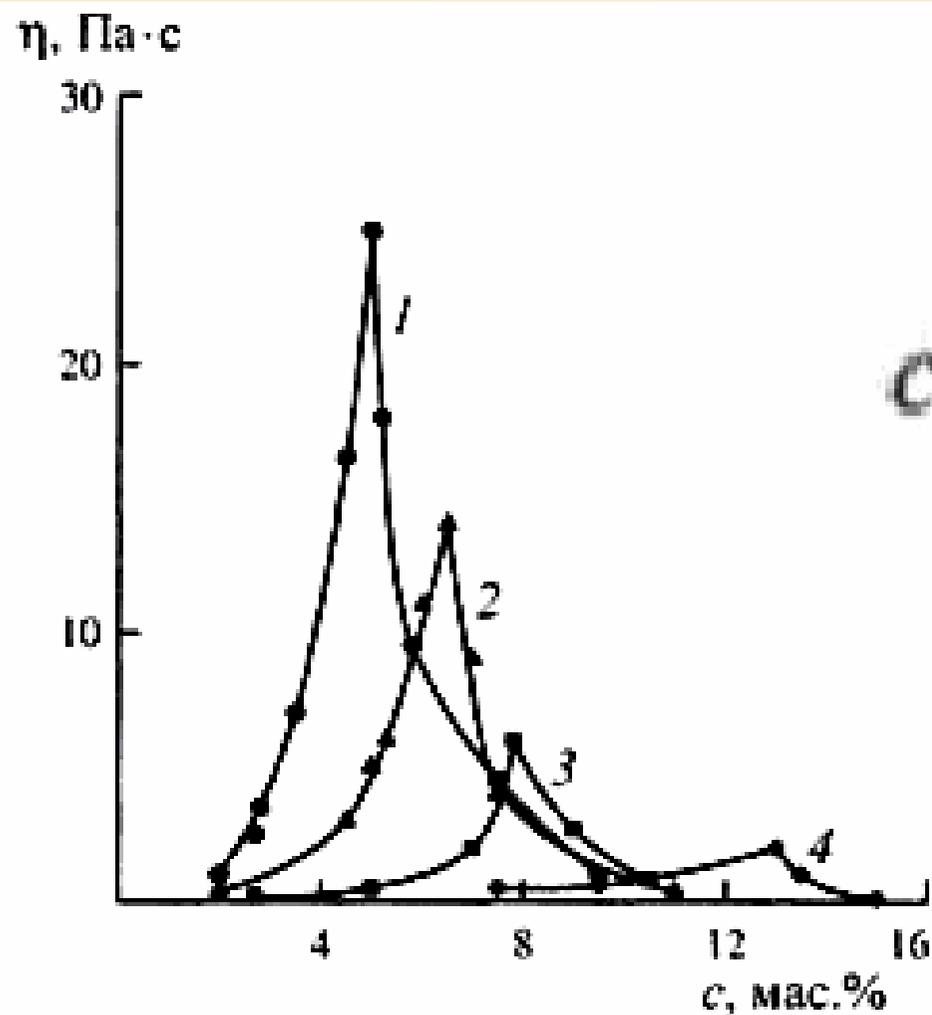


*b*



*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*

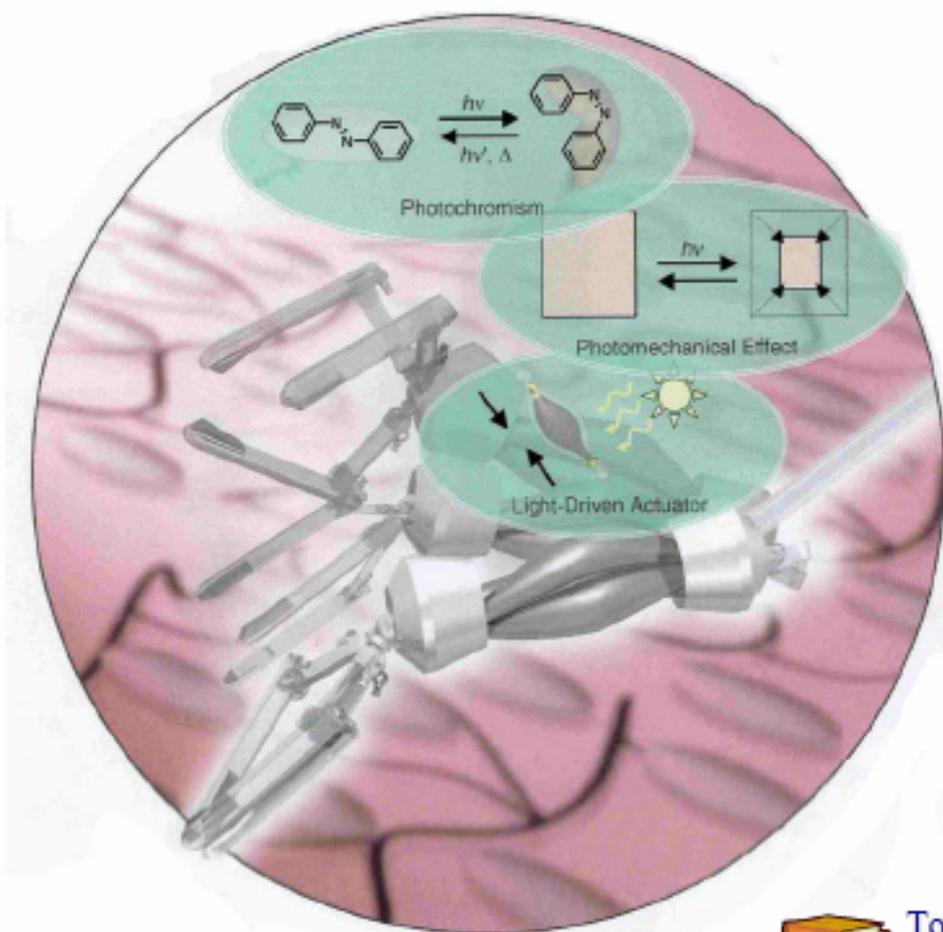
**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

*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

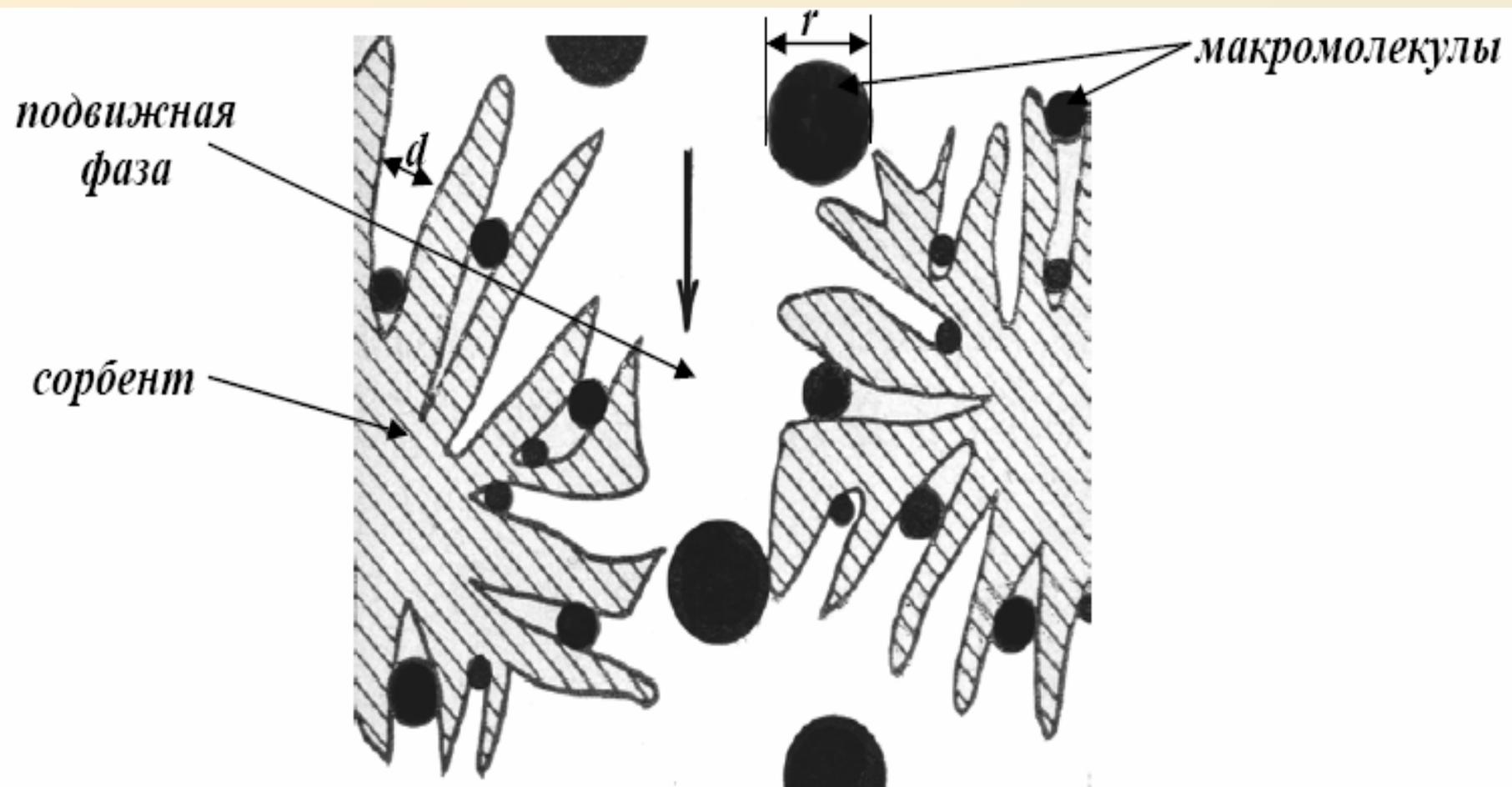


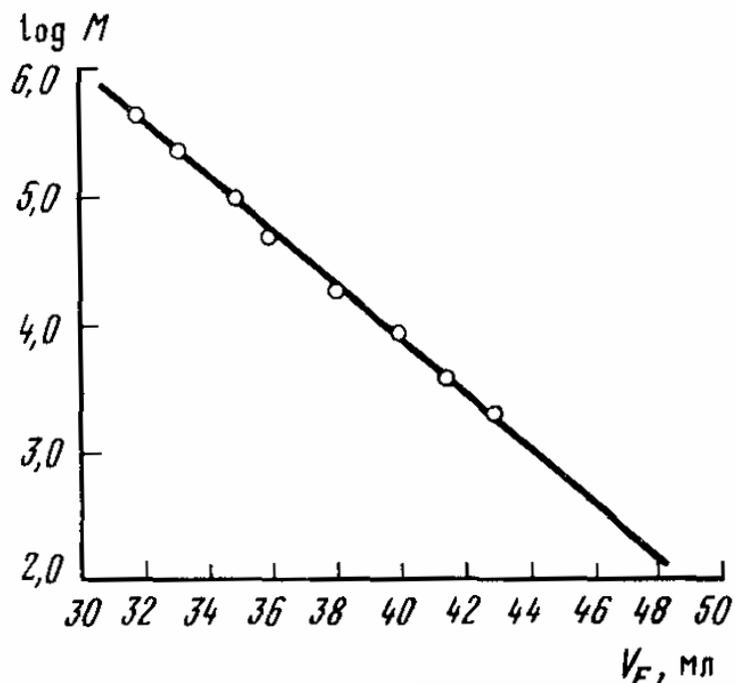
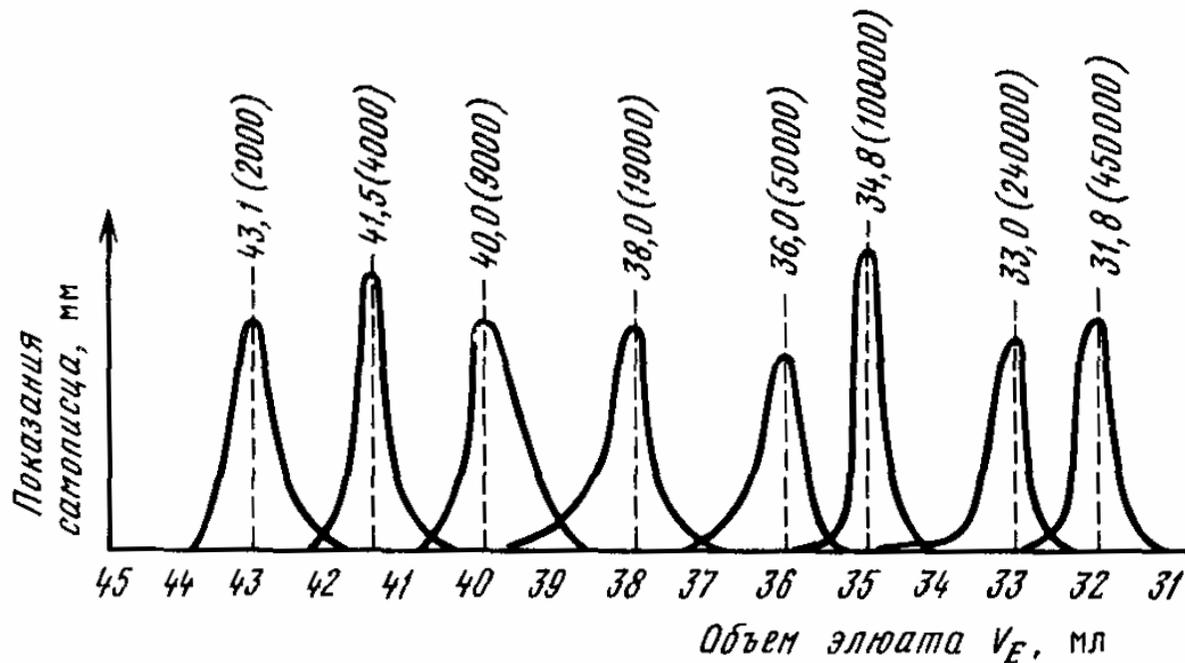
Светуправляемый  
актюатор



## 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

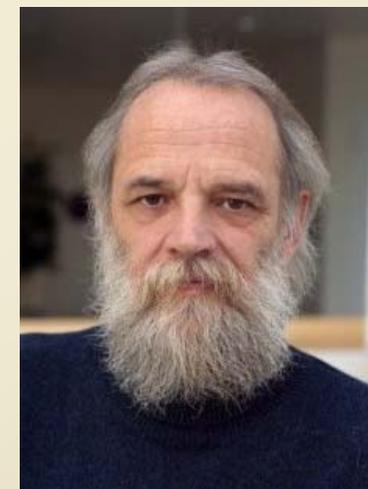
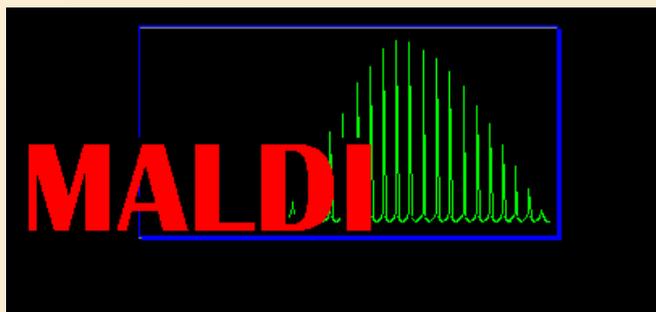
Цифры над каждым пиком соответствуют объему элюата и молекулярной массе (в скобках). Прибор: Waters ALC/GPC-244; колонка:  $\mu$  стиргель  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  и 500 и 100 Å; чувствительность: (RI) 2X; давление 70 пси; растворитель: толуол; концентрация: 0,5%; введенный объем: 100 мл; температура: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

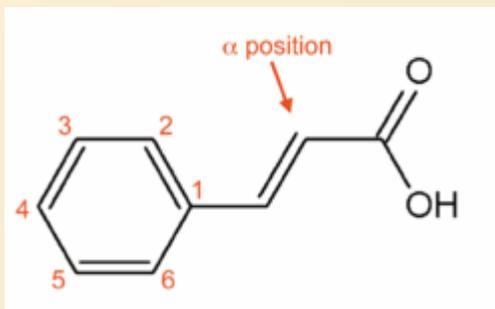
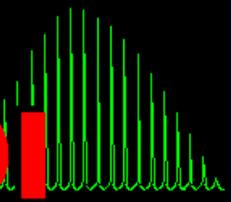


**Придумали немцы Франц  
Хилленкамп и Михаель Карас в  
1987 году**

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

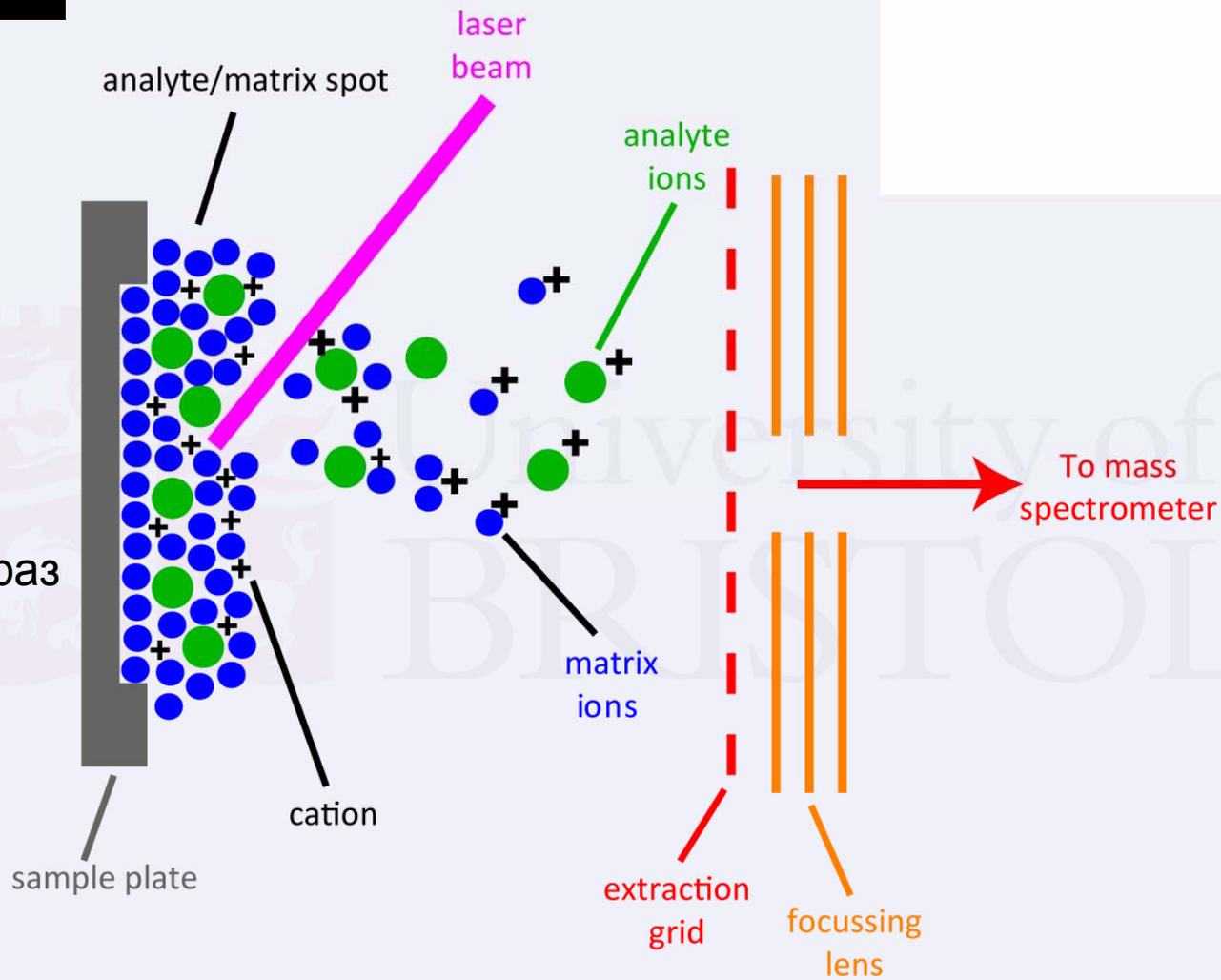


# MALDI



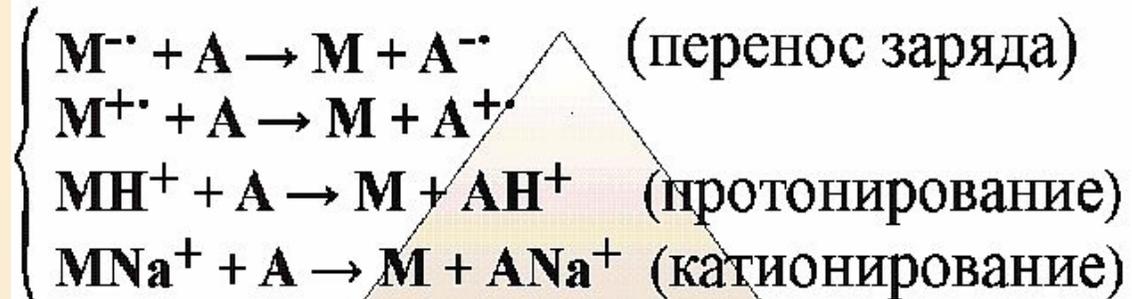
УФ-поглотителя в 10000 раз больше, чем полимера

330-360 нм

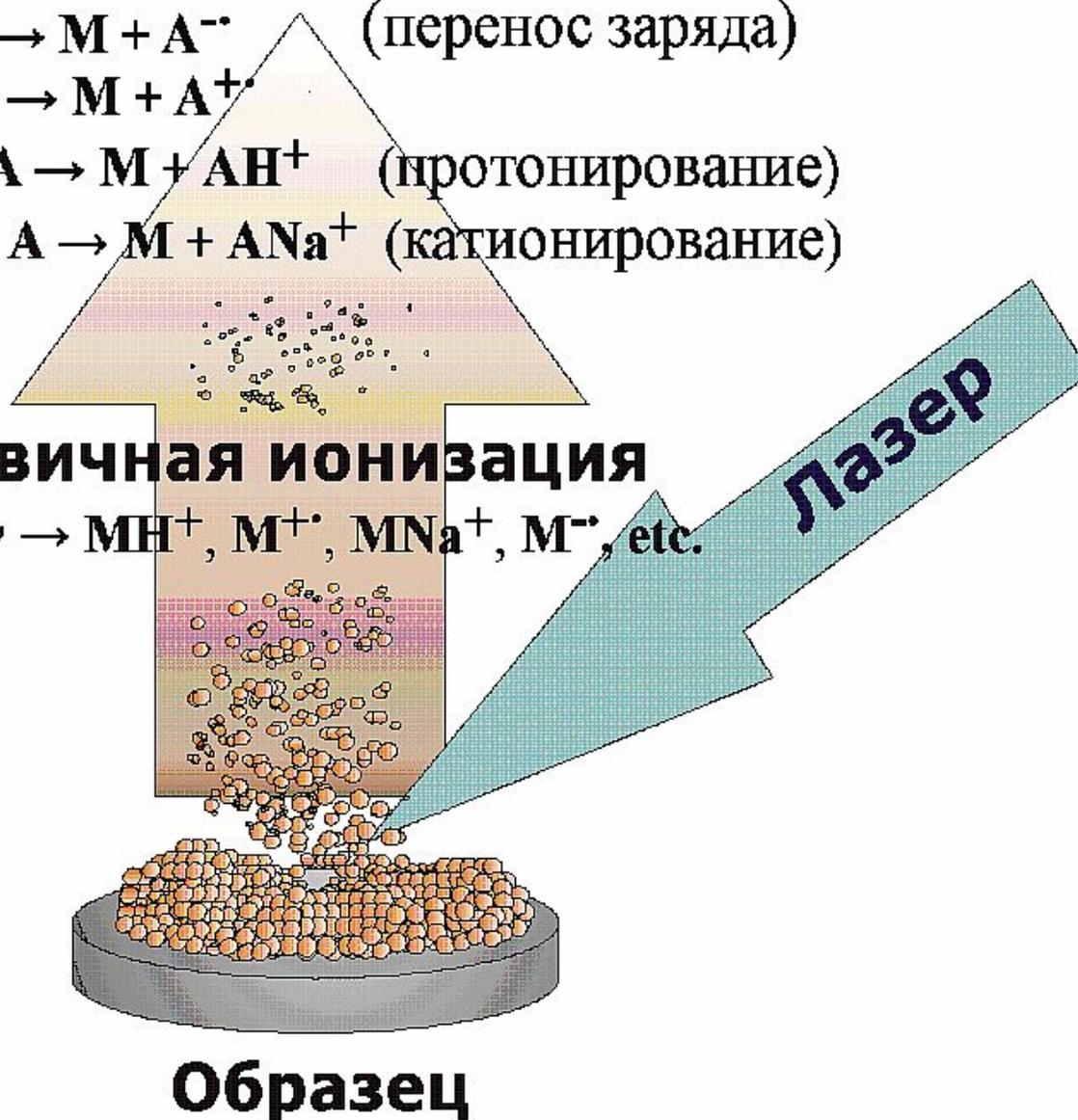


## Вторичная ионизация

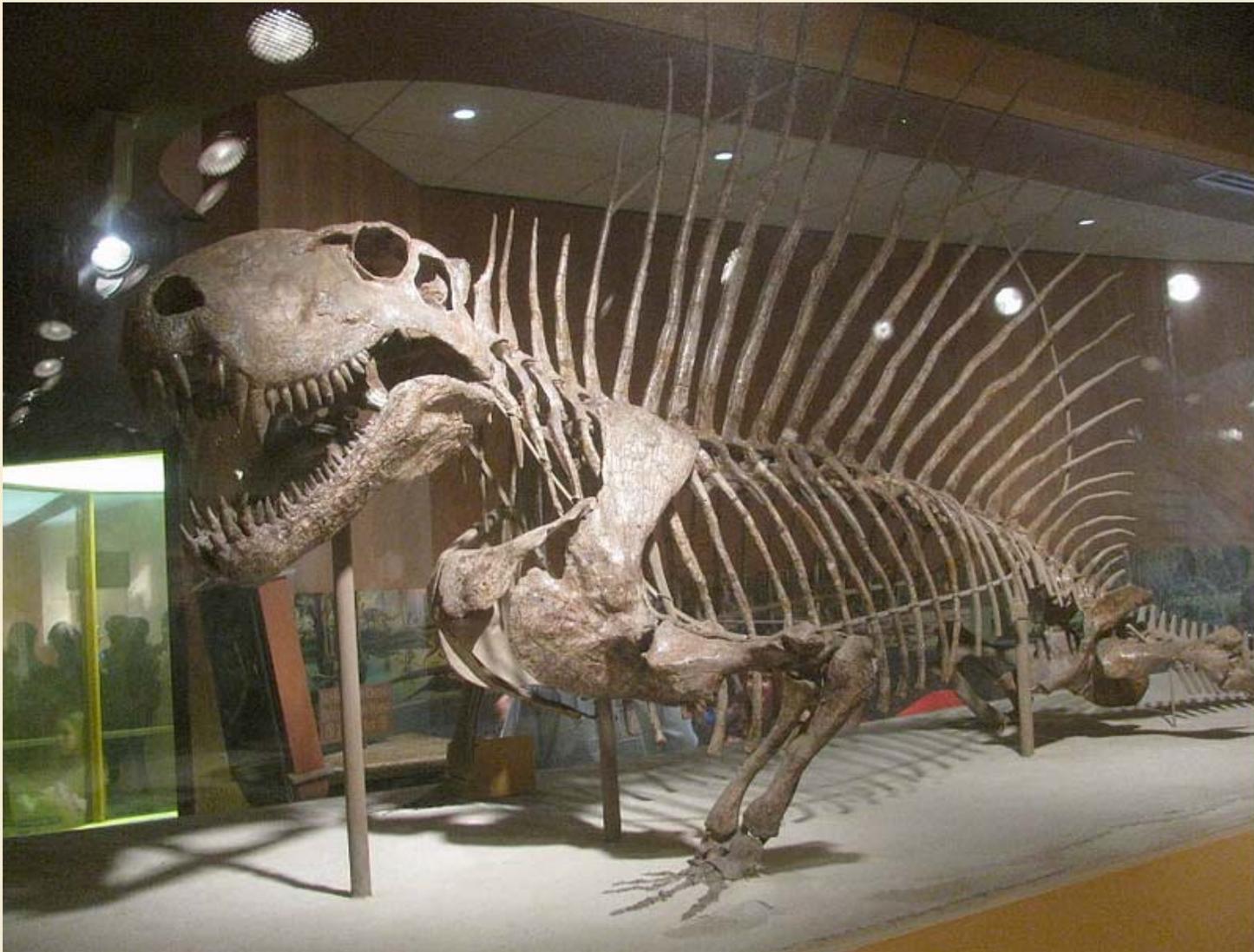
Ион-молекулярные реакции:

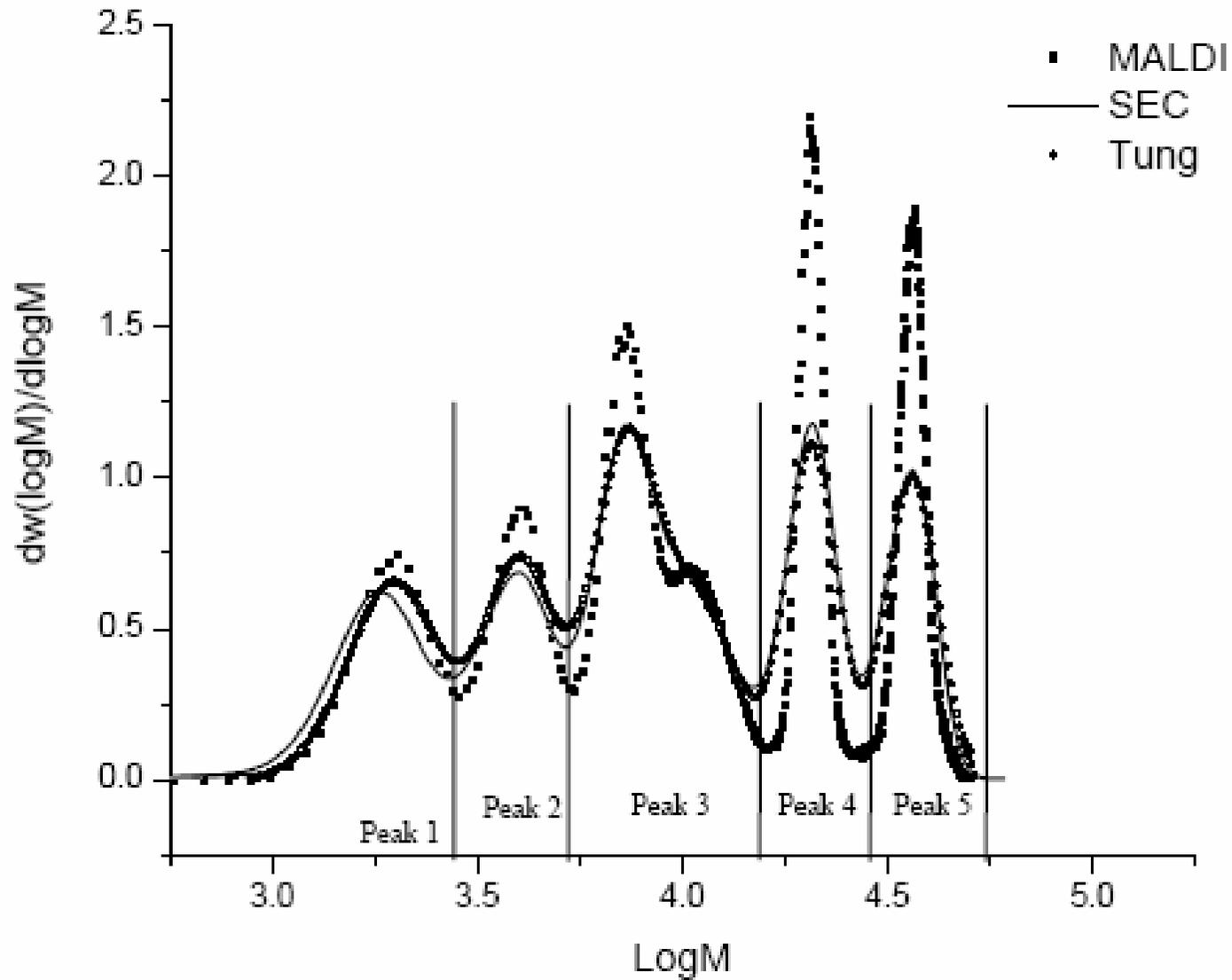


## Первичная ионизация



**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.