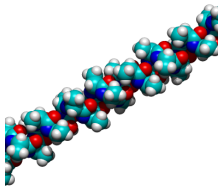
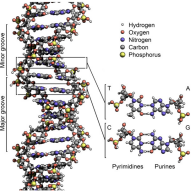



Polymer show -l + + + -pic/ALA30 1/33
μ12

- Přírodní: polysacharidy (škrob, celuloza), polypeptidy (bílkoviny), polynukleotidy (DNA, RNA)
- Syntéza již 19. stol., osmotický tlak → koloidní hypotéza
- 1920 Hermann Staudinger (Nobelova cena 1953): makromolekulární hypotéza (polymery jsou koloidní ve všech rozpouštědlech).
- 1930- věk polymerů

[*]OCCO[*]
 poly(oxyethen)
 poly(oxyetylen)
 poly(ethylen oxid)
 polyethylen glykol


 poly alanin
 [-NH-CH(CH₃)-CO-]_N


 DNA


credit: wikipedia

Stupeň polymerace blend -g -m0 pic/ALA30 2/33
μ12

Stupeň polymerace = počet jednotek v řetězci
 Pozn.: tradičně polyethylen monomer = -CH₂-CH₂-
 Molární hmotnost řetězce
 $M = N M_{\text{monomer}}$
 Jednotky: g/mol ≙ Da (dalton), kg/mol ≙ kDa
 Pro cca $N < 20$: oligomer

Atomová hmotnostní jednotka:
 $1 u = 1 \text{ amu} = (1 \text{ g/mol})/N_A$
 $\approx 1.660539 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 $(N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ přesně})$
 Podle oboru a potřeb se interpretuje 1 Da = 1 u nebo 1 Da = 1 g/mol. Termín amu se nedoporučuje, protože může znamenat starší verze před SI-revolucí 5/2019.

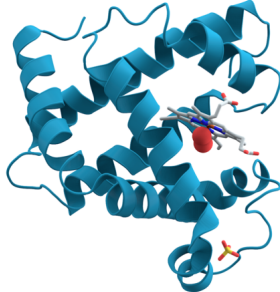
Příklad. Kolik by vážilo vlákno polyalaninu ([-NH-CH(CH₃)-CO-]_N, v konformaci α-šroubovice) namotané jednou okolo rovníku?
6710E

Ze softwaru (molekulová mechanika, silové pole CHARMM22): 1.46 Å / reziduum
 Rovník (≈ 4 kvadranty): 40 000 km
 $M(\text{NH-CH(CH}_3\text{-CO)}) = 71 \text{ g mol}^{-1}$

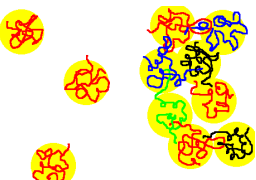
$$m = \frac{71 \text{ g mol}^{-1}}{N_A} \times \frac{40\,000 \text{ km}}{1.46 \text{ Å}} = 32 \mu\text{g}$$

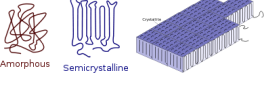
Struktura polymeru 3/33
μ12

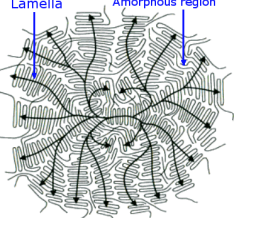
- Mikrostruktura (primární struktura) = organizace vazeb a skupin podél vlákna (např. pořadí aminokyselin v proteinu)
- Sekundární struktura = lokální prostorové uspořádání (např. α-helix, β-sheet)
- Terciární struktura = složení lokálních struktur (protein – řízeno hlavně hydrofobní interakcí)
- Kvartérní struktura = skládání vyšších jednotek


 myoglobin credit: wikipedia

Fáze 4/33
μ12


 Amorphous


 Semikrystalině


 Lamella Amorphous region

- Polymer v roztoku
- Tavenina, skelný přechod... T_g: η = 10¹² Pa s
- ... Sklo (amorfní)
- (Semi)krystalický: lamely, sferulity
- Tekuté krystaly


credit: wikipedia


Izomerie che/showpoly.sh 5/33
μ12


- sekvenční, např. polypropylen
 hlava-ocas (*head-to-tail*): [-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-]
 hlava-hlava (*head-to-head*): [-CH₂-CH(CH₃)-CH(CH₃)-CH₂-]
- strukturní, např. *cis*, *trans* polybutadien -CH₂-CH=CH-CH₂-
- stereoisomerie – struktura okolo čtyřvazného C:
 izotaktický head-to-tail polypropylen, polyvinylchlorid aj.:
 substituenty (postranní řetězce) ve stejné konformaci vzhledem k řetězci
 syndiotaktický:
 substituenty se pravidelně střídají v konformaci vzhledem k řetězci
 ataktický:
 substituenty se střídají náhodně


Kopolymery (2 typy monomerů), obecně heteropolymery:
 střídavý ABABABABABABABABABABAB
 náhodný ABBABAABABBABBAABABBAB
 blokový AAAAAABBBBBAAAAABBBBBAAAA

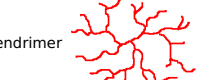
Větvění 6/33
μ12

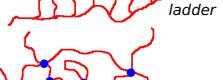

 lineární

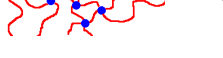

 kruhový ring


 hvězda star


 hřeben comb


 dendrimer



 žebřík ladder


 zesítěný

Fraktály show/fraktaly.sh 7/33
μ12

Problém: jaká je délka pobřeží?
 Odpověď: záleží na metru m :
 $l = \text{const } m^{1-D}$

$D = 1$ pro úsečku
 $D = 1.02$ pro Jižní Afriku
 $D = 1.25$ pro západní pobřeží GB



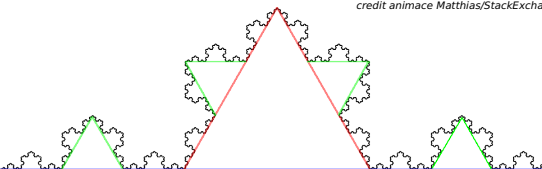
Fraktál: geometrický útvar, která je podobný (po transformaci obsahující změnu měřítka) své části.
 Pro náhodný fraktál stačí podobnost ve statistickém smyslu
 (Skoro)definice fraktální dimenze:
 $D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log N_m}{\log(1/m)}$

kde N_m = počet úseček/čtverečků/krychliček... o délce/straně/hraně... m nutných k pokrytí útvaru.
 ($1/m$ je počet úseček o délce m nutných k pokrytí jednotkové úsečky, která má dimenzi 1.)

Fraktální dimenze cd show/mz Kochsim.gif 8/33
μ12

Příklad. Vypočítejte fraktální dimenzi úsečky o délce l .
 Odpověď: $N_m = l/m, D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log(l/m)}{\log(1/m)} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log l + \log(1/m)}{\log(1/m)} = 1$

Příklad. Vypočítejte fraktální dimenzi Kochovy křivky.
credit animace Matthias/StackExchange

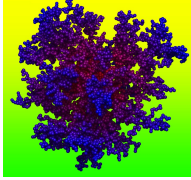


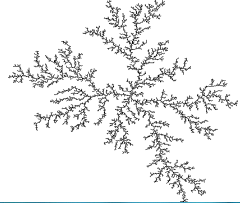
$$D = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log 4^n}{\log 3^n} = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1.26$$

Příklad. Vypočítejte fraktální dimenzi trajektorie Brownova pohybu.
 1 krok náhodné procházky o $1 (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$: $\langle R^2 \rangle = 1, m = 1, l = 1, N_m = 1$
 2 kroky náhodné procházky: $\langle R^2 \rangle = 1, m = 1/\sqrt{2}, l = \sqrt{2}, N_m = l/m = 2$
 $\Rightarrow D = 2$ (nezávisí na dimenzi prostoru; v 1D ve smyslu započtení překrývající se dráhy vícekrát

Fraktální dimenze – náhodné fraktály dendrimer -n500 9/33
μ12

- Trajektorie Brownova pohybu (náhodná procházka s protínáním, lineární polymer v θ -rozpouštědle): $D = 2$
- Náhodná procházka bez protínání (lineární polymer v dobrém rozpouštědle) ve 3D: $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difúzní řízenou agregací (ve 2D): $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difúzní řízenou agregací (ve 3D): $D = 2.5$
- Brokolice $D = 2.66$
- Povrch plíc $D = 2.97$


 elektrodepozice mědi →



credit: wikipedia

Distribuce velikostí řetězců 10/33
μ12

Monodisperzní polymer, koloid aj.: = všechny molekuly/částice jsou stejné
 Polydisperzní = různá velikost. Popis:
 molární zlomek: $x_N = \frac{n_N}{\sum n_N}$
 hmotnostní zlomek:
 $w_N = \frac{m_N}{\sum m_N} = \frac{n_N M_N}{\sum n_N M_N} = \frac{N n_N}{\sum N n_N} = \frac{N x_N}{\sum N x_N}$

Číselně (početně) střední molární hmotnost (koligativní vlastnosti)
 $M_n = \frac{\sum n_N M_N}{\sum n_N} = \sum x_N M_N$

Hmotnostně střední molární hmotnost (rozptyl):
 $M_w = \frac{\sum n_N M_N^2}{\sum n_N M_N} = \sum w_N M_N$

Gyrační poloměr ideálního řetězce cd ./maple; xmaple gyr.mws 21/33
μ12

Aproximace pro $R_{max} \gg l_p \approx b, n \approx N$. Počítáme střední hodnotu:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i < j} (\bar{r}_i - \bar{r}_j)^2 \rightarrow \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \int_0^n \int_0^n dz [(R(y) - R(z))^2]$$

kde

$$[(R(y) - R(z))^2] = |y - z|^2 b^2$$

⇒

$$\langle R_g^2 \rangle \approx \frac{nb^2}{6}$$

podle definice Kuhnova monomeru $(R^2) = Nb^2 \Rightarrow$ (Debye):

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{(R^2)}{6}$$

Pro kruhový (cyklický) polymer $\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nb^2}{12}$

Pro f-hvězdu $\langle R_g^2 \rangle = \frac{(Nf)b^2}{6}(3 - 2f)$

Floryho teorie polymeru v dobrém rozpouštědle 26/33
μ12

- klubko o velikosti R v roztoku
- je složeno z N Kuhnových segmentů o velikosti b
- předpoklad: (Kuhnovy) články (monomery) jsou rozmístěny rovnoměrně


pravděpodobnost, že 1 článek se dotkne jednoho z N jiných = \sqrt{N}/R^3
počet dotyků celkem = \sqrt{N}^2/R^3
energie na dotyk řádově $\approx k_B T$
Vnitřní energie (kladná – články se odpuzují):

$$U \approx k_B T v \frac{N^2}{R^3}$$

Entropie \approx natažení o R

$$S \approx S(0) - \frac{k_B R^2}{Nb^2}$$

Helmholtzova energie:

$$F = U - TS \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$$


Analogie ideálního řetězce a Brownova pohybu LEVEL=0 traj/brown.sh 22/33
μ12

Ideální lineární řetězec: $\langle R_n^2 \rangle = nb^2$

Brownův pohyb: $\langle R(t)^2 \rangle = 6Dt$

Analogie: $nb^2 \leftrightarrow 6Dt$

Odvodili jsme (ve 3D):

$$3D: c(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

Tož známe rozdělovací funkci vzdáleností konec-konec:

$$\pi(\bar{R}, n) = \left(\frac{2\pi}{3} nb^2\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{R^2}{\frac{2}{3} nb^2}\right)$$

... platí pro $R \ll R_{max}$

Floryho teorie polymeru v dobrém rozpouštědle II 27/33
μ12

Helmholtzova energie:

$$F = U - TS \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$$

Minimum pro $0 = dF/dR = k_B T (-3vN^2/R^4 + 2R/Nb^2)$

$$R = R_F \equiv v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5} \propto N^{3/5}$$

Pro srovnání: přesnější teorie $R \propto N^{0.588}$
ideální řetězec $R \propto N^{1/2}$

Zdroj přesnější teorie: MC neprotínající se náhodné procházky (self-avoiding walk) na mřížce – fraktál, univerzální chování.

Původní velikost = $R_{id} = bN^{1/2}$, poměr nabobtnání je

$$\frac{R_F}{R_{id}} = \left(\frac{vN^{1/2}}{b^3}\right)^{1/5}$$

tj. klubko nabobtná pro $N > b^6/v^2$; velký v : chování $N^{0.6}$ i pro krátké řetězce
malý v : chování $N^{0.6}$ až pro dlouhé řetězce

Deformace ideálního řetězce (entropická pružina) 23/33
μ12

$$\pi(\bar{R}, n) = \left(\frac{2\pi}{3} nb^2\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{R^2}{\frac{2}{3} nb^2}\right)$$

„Počet“ řetězců délky n se vzdáleností konců \bar{R} je

$$W(\bar{R}) = W_0 \pi(\bar{R}, n)$$

kde W_0 je konstanta (závislá na n). Entropie je pak:

$$S(\bar{R}) = k_B \ln W(\bar{R}) = S(0) - k_B \frac{R^2}{\frac{2}{3} nb^2}$$

Helmholtzova energie

$$F(\bar{R}) = U - TS = U(0) + k_B T \frac{R^2}{\frac{2}{3} nb^2}$$

Síla ve směru x ($\bar{R} = (R_x, R_y, R_z)$):

$$f_x = -\left(\frac{\partial F}{\partial R_x}\right) = -\frac{3k_B T R_x}{nb^2}$$

pro velké výchylky přestává být závislost f_x vs. R_x lineární

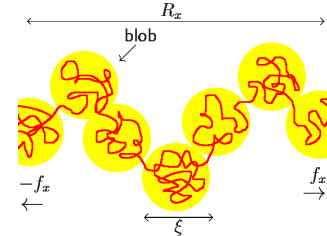
- energie je stejná, ale čím dále jsou konce, tím méně konformací – řízeno entropií

Deformace reálného řetězce (entropická pružina) + 28/33
μ12

Klubko natahujeme silou f_x . Na krátké škále se (téměř) nenatahuje.

Na škále $\sim \xi$ se natáhne o $\sim \xi$. Tento „blob“ má:

- k článků (Kuhnových)
- „elementární tepelnou energii“ $k_B T$
- chová se (skoro) jako Floryho [ideální] klubko: $\xi \propto k^{5/3 [1/2]}$



Bloby již jsou spojeny (skoro) za sebou: $R_x = \xi N/k = N/k^{2/5 [1/2]}$

⇒ $k = (N/R_x)^{5/2 [2]}$

energie = $\frac{k_B T N}{k} = k_B T \left(\frac{R_x}{R_{F[id]}}\right)^{5/2 [2]}$

K natažení reálného řetězce v dobrém rozpouštědle stačí menší síla než pro ideální řetězec. Síla pak ale roste s výchylkou rychleji.

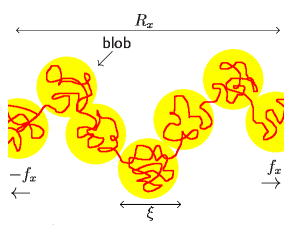
Deformace ideálního řetězce (entropická pružina) II cd pic; jkv -Wn -n2 -sf -@blobs.jkv 24/33
μ12

Všimněte si, že $F(\bar{R}) - U(0) = k_B T \frac{R^2}{\frac{2}{3} nb^2} = \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{(R_n^2)}$, tj. klubko má energii $\sim k_B T$, je-li nataženo o svou velikost $\sim (R_n^2)^{1/2}$.

Natahujeme klubko silou f_x . Definujme „blob“ jako část klubka, která má:

- energii natažení $\sim k_B T$
- k Kuhnových segmentů
- velikost $\xi \approx (R_n^2)^{1/2}$
- natažení $\sim \xi$
- chová se (skoro) jako náhodné klubko: $\xi^2 = kb^2$
- počet blobů = n/k

Protože bloby jsou spojeny (skoro) za sebou, platí: $R_x = \xi n/k, \xi^2 = kb^2 = (kR_x/n)^2$

$$\Rightarrow k = (nb/R_x)^2 \Rightarrow \text{energie} = \frac{k_B T n}{k} = \frac{k_B T R_x^2}{nb^2} = \frac{k_B T R_x^2}{(R_n^2)}$$
 (řádově to samé)


Floryho teorie polymeru ve špatném rozpouštědle 29/33
μ12

Helmholtzova energie:

$$F = U - TS \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$$

kde ale $v < 0 \Rightarrow$ minimum pro $R = 0$.

⇒ klubko ve špatném rozpouštědle se bude smršťovat

Až do $R = 0$ ale ne. Proti smršťování působí:

- pokles entropie způsobený omezením pohybu (nestačí)
- tříčásticové interakce (w)

... po odvození vyjde $R \approx \left(\frac{wN}{|v|}\right)^{1/3}$

... podobný výsledek odvodíme později na základě škálovacích úvah

Reálný řetězec: vyloučený objem 25/33
μ12

Jen repulze: článek = tuhá koule o poloměru $d/2$:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r \leq d \\ 0 & \text{pro } r > d \end{cases}$$

je vyloučený objem roven:

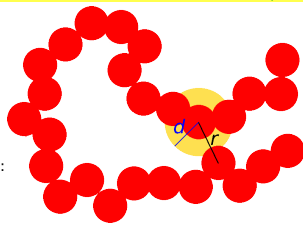
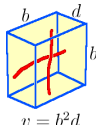
$$v = \frac{4\pi}{3} d^3$$

Rozšíření definice zahrnující i přitažlivé síly ($d\bar{r} = 4\pi r^2 dr$):

$$v = - \int [e^{-u(r)/k_B T} - 1] d\bar{r}$$

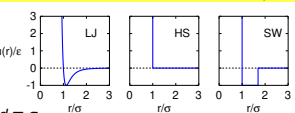
atermální rozpouštědlo = jen repulze: $v \approx b^2 d$ na článek délky b

- dobré rozpouštědlo $0 < v < b^2 d$ (PS v benzenu)
- theta-rozpouštědlo $v = 0$ (PS v cyklohexanu, $t = 34.5^\circ C$)
- špatné rozpouštědlo $-b^2 d < v < 0$ (PS v ethanolu)
- nerozpouštědlo $v \leq -b^2 d$ (PS ve vodě)

Závislost zobecněného vyloučeného objemu na teplotě 30/33
μ12

Uvažujme pro jednoduchost model pravoúhlé jámy (square-well) mezi články či Kuhnovy segmenty (aproximovanými sféricky symetrickou interakcí)



$$u_{sw}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{pro } r < d \equiv \sigma \\ -\epsilon, & \text{pro } d < r < \lambda d \\ 0 & \text{pro } r > \lambda d \end{cases}$$

pak

$$v = - \int [e^{-u(r)/k_B T} - 1] d\bar{r} = \frac{4\pi}{3} d^3 - \frac{4\pi}{3} d^3 (\lambda^3 - 1) (e^{\epsilon/k_B T} - 1)$$

pro $\epsilon \ll k_B T$

$$v \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \frac{4\pi}{3} d^3 \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) b^3$$

kde $\theta = \epsilon(\lambda^3 - 1)/k_B$ (nebo v aproximaci středního pole, $\lambda \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0$)

Pozn.: $T \gg \theta$: atermální rozpouštědlo ($v = \text{const}$)
 $T = \theta$: theta-rozpouštědlo, $v = 0$

Vliv teploty na reálné řetězce

31/33
μ12

Tepelný blob = téměř ideální oblast řetězce s energií $\approx k_B T$:
označme velikost = ξ_T , počet (Kuhnových) článků = k_T

Idealita řetězce: $\xi_T \approx b k_T^{1/2}$

Z Floryho teorie: $U \approx k_B T |v| \frac{N^2}{\xi_T^3} \stackrel{!}{=} k_B T \Rightarrow k_T \approx \frac{b^6}{v^2}$

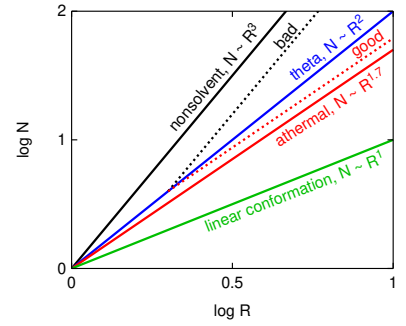
Pozn.: $v < 0$ špatné rozpouštědlo, $v > 0$ dobré rozpouštědlo

- $k_T = 1$, $v \approx b^3$, $\xi_T \approx b$: rozvinutý řetězec v atermálním rozpouštědle
- $k_T = 1$, $v \approx -b^3$, $\xi_T \approx b$: zkolabovaný řetězec v ne-rozpouštědle
- $k_T > N$, $|v| < b^3 N^{-1/2}$, $\xi_T > b N^{1/2}$: téměř ideální řetězec (theta-rozpouštědlo)
- $1 < k_T < N$, $b^3 N^{-1/2} < |v| < b^3$, $b < \xi_T < b N^{1/2}$:
ideální na krátké škále, neideální na delší = „neideální řetězec z blobů“

Fraktální dimenze lineárních řetězců

33/33
μ12

- Řetězec v ne-rozpouštědle a špatném rozpouštědle ($R \propto N^{1/3}$):
 $N \propto R^3 \Rightarrow D = 3$
- Řetězec v θ -rozpouštědle ($R \propto N^{1/2}$):
 $N \propto R^2 \Rightarrow D = 2$
(trajektorie Brownova pohybu)
- Řetězec v atermálním a dobrém rozpouštědle ($R \propto N^{0.588}$):
 $N \propto R^{1/0.588} = R^{1.7} \Rightarrow D = 1.7$
- Řetězec v lineární konformaci:
 $R \propto N \Rightarrow D = 1$



Dlouhý reálný řetězec

32/33
μ12

... jako „neideální řetězec z blobů“

$$D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\ln N_m}{\ln(1/m)} = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\ln(N/k_T)}{\ln(R/\xi_T)}$$

- dobré rozpouštědlo, $v \in (b^3 N^{-1/2}, b^3)$:
řetězec se chová jako náhodná procházka bez protínání N/k_T odpuzujících se tepelných blobů, velikost (end-to-end vzdálenost) je

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{k_T} \right)^{0.588} \stackrel{\text{Flory}}{\approx} v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$$



čím lepší rozpouštědlo, tím menší jsou bloby, je jich více a řetězec víc nabobtná

- špatné rozpouštědlo, $v \in (-b^3, -b^3 N^{-1/2})$:
přitahující se tepelné bloby se těsně složí do globule o velikosti

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{k_T} \right)^{1/3} \approx \frac{b^2}{|v|^{1/3}} N^{1/3}$$



čím horší rozpouštědlo, tím větší hustota Kuhnových monomerů v blobu a proto i globule