

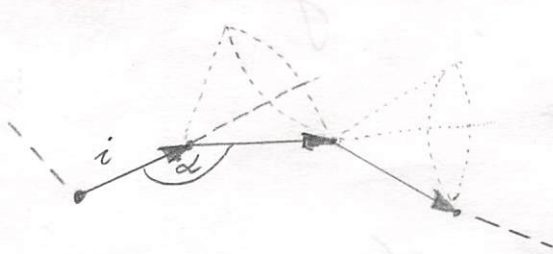
Prof. G. Heinrich:

Vorlesung für IPF-Mitarbeiter

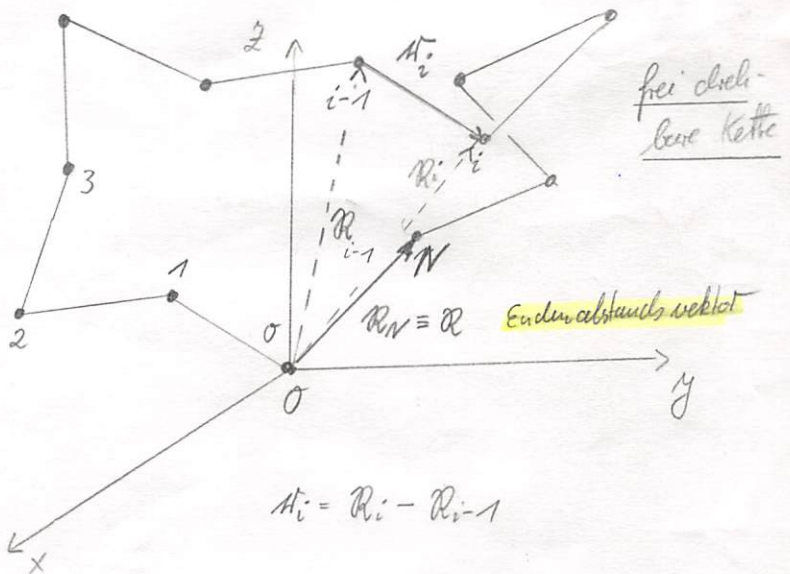
*Scaling- und Fraktaleigenschaften
von Polymeren*

Dresden, Juli 2003

1. Die ideale Modellkette des Makromoleküls



Valenzwinkelkette



$N+1$ Elemente (Segmente) sind frei drehbar

z.B.: Polyethylen $(CH_2-CH_2)_n$ $\in$ •
 Monomer: Ethylen $CH_2=CH_2$

Gelade Kette (im Lösungsmittel; Flory'sche Θ -Temp.)



Defin.: • jedes Segment nur mit unmittelbaren Nachbarn
• keine Wechsel mit Lösungsmittelmolekülen
• " " mit weiter entfernten Segmenten



(1)
$$\mathcal{R} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i \quad \text{Endenabstandsvektor}$$

Winkelbewegung der Segmente (Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen)

→ Realisierung unterschiedlicher Konformationen

(2)
$$\langle \mathcal{R} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathcal{H}_i \rangle = 0$$

(3)
$$\langle \mathcal{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathcal{H}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=i+1}^N \langle \mathcal{H}_i \mathcal{H}_k \rangle$$

$$(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3)^2 = \mathcal{H}_1^2 + \mathcal{H}_2^2 + \mathcal{H}_3^2 + 2(\mathcal{H}_1 \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_3)$$

- (4) random flight - kette : $\langle w_i w_k \rangle = 0 \quad i \neq k$
 " walk $\langle w_i^2 \rangle = a^2 \quad \forall i$

(5)

(6)

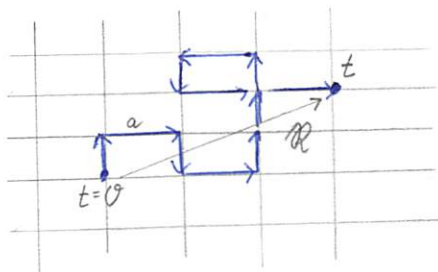
$$\langle R^2 \rangle = R^2 = Na^2$$

d.h.

$$R \sim N^{1/2}$$

$$R = a N^{1/2}$$

Analogie: random walk



$d=2$ ebener
Gitter

$N=11$ Schritte

$N \sim t$ (z.B. 1 Schritt in 1 sec)

mittl. quadr.
Verschiebung
(Diffusion)

$$R^2 = Na^2 = \alpha t$$

$$\alpha = 2D_1 \quad 4D_2 \quad 6D_3 \quad \dots$$

$$d=1 \quad d=2 \quad d=3 \quad \dots$$

$D_i = \text{Diffusionskoeffizient}$

→
b.w.

Bemerkung: $R^2 \sim t^\alpha$, $\alpha = 1$ unabh. von d !

Aber: Zufallswanderer auf Fraktal



Sierpinski-
Dichtung

↓
Diffusion behindert (R^2 wird kleiner)

$$\langle R^2(t) \rangle \equiv R^2 \sim t^\alpha = t^{2/dw} = t^{2/(2+\theta)}$$

$dw = 2 + \theta$ Wanderungsdimension

$\theta = 0$, $dw = 2$: normale Diffusion

$\theta > 0$, $dw > 2$: anomale "

$$dw = dw(d)$$

$$d=1 \quad dw=2$$

$$d=2 \quad dw=2,25$$

$$\vdots$$

$$d \geq 6 \quad dw=6$$

} Wanderung auf
Perkolations-
cluster



Gelbildung!

Wahrscheinlichkeit für die Realisierung eines Kettenenden - abstandes R

Voraussetzung: $N \gg 1$ ($R \ll Na$)

Gauß'sche Normalverteilung

(7)

$$P_N(R) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2Na^2} R^2}$$

$$b^2 = \frac{3}{2na^2}$$

$$P_N(R) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 R^2}$$

Wahrscheinlichkeit, Kettenende zwischen R und $R+dR$ zu finden



$$R = (R_x, R_y, R_z)$$

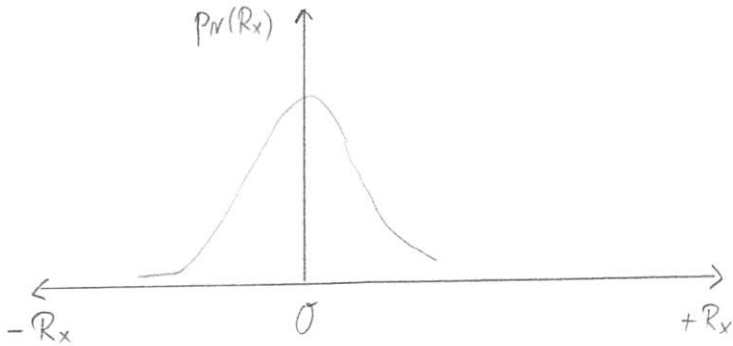
$$P_N(R) dR = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)} dR_x dR_y dR_z$$

$$= P_N(R_x) \cdot P_N(R_y) \cdot P_N(R_z) \cdot dR_x dR_y dR_z$$

$$P_N(R_x) = \frac{b}{\pi^{1/2}} e^{-b^2 R_x^2}$$

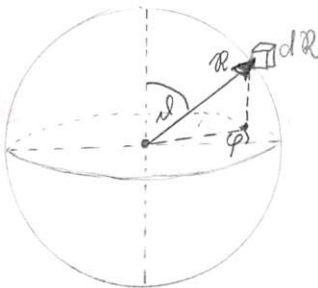
etc.

Verteilungsfkt. der Projektion des Vektors R auf die x -Achse. usw.



Wahrscheinlichkeitsdichte nimmt Maximalwert bei $R=0$ an; wenn also beide Kettenenden zusammenfallen. Das bedeutet aber nicht, daß der wahrscheinlichste Wert des Endenabstandes R gleich Null ist.

→ Wahrsch., daß Betrag d. Endenabstandes zwischen R und $R+dR$



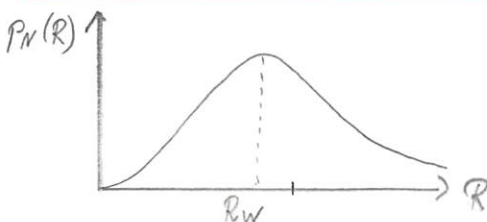
$$d^3R = dR_x dR_y dR_z = R^2 \sin \alpha d\alpha d\phi dR$$

$$P_N(R) dR = \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \int_0^{2\pi} d\phi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 R^2} R^2 dR \quad R=|R|$$

(8)

$$P_N(R) dR = 4\pi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 R^2} R^2 dR$$

(9)



Wahrscheinlichster Wert:

$$R_w = \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{2}{3}} N^{1/2} a$$

mittlerer quadr. Endenabstand:

$$\begin{aligned}
 \langle R^2 \rangle &= \langle R^2 \rangle = \int_0^\infty p_N(R) R^2 dR \\
 &= 4\pi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \int_0^\infty e^{-b^2 R^2} R^2 dR \\
 &= \underline{\underline{Na^2}}
 \end{aligned}$$

Eigenschaften des Gauß'schen Knäuels

• Dichte:



verdünnte Lösung!

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} \doteq R = Na^{1/2}$$

$$\text{Knäuelvolumen: } V_K \sim R^3 = a^3 N^{3/2}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{Eigenvolumen Segment: } v & (\text{Partikelgröße}) \\
 \text{Makromolekül: } Nv &
 \end{array}$$

Volumenbruch (Konzentration) der Segm. im Knäuel:

$$\phi \approx \frac{Nv}{N^{3/2}a^3} = N^{-1/2} \left(\frac{v}{a^3} \right)$$

Fraktale →

$$\phi \rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty$$

Der überwiegende Teil des Knäuelvolumens ist mit Lösungsmittel gefüllt und nicht mit Segmenten der Kette. (Kein Kollaps)

• Fluktuationen von R^2 :

rel. mittl. quadr. Flukt. einer Größe x :

$$\delta_x = \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}{\langle x \rangle^2}$$

hier: $x \hat{=} R^2 \quad \Rightarrow \delta_{R^2} =$

(12)

$$= \frac{\langle (R^2 - \langle R^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle^2} = \frac{\langle R^4 \rangle - \langle R^2 \rangle^2}{\langle R^2 \rangle^2} = \frac{2}{3}$$

$$\begin{aligned} \langle (R^2)^n \rangle &= \int (R^2)^n \rho_R(R) dR \\ &= (Na^2)^n \left[1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n+1) / 3^n \right] \end{aligned}$$

Fluktuation von R^2 in Größenordnung des Mittelwertes dieser
Größe: $\delta_{R^2} = 2/3$

Gauß'sches Kinkal $\rightarrow$ kleine Dichte und
große Fluktuationen

- Das Hooke'sche Gesetz einer idealen Polymerkette

Entropie (Boltzmann-Beziehung) einer einzelnen Kette

$$S = k_B \cdot \ln p_N(R) = \text{const} - k_B \frac{3}{2Nl^2} R^2$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

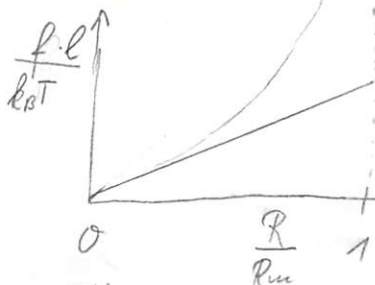
freie Energie: $F(R) = U - T S(R)$

$$= U - \text{const} + k_B T \frac{3}{2Nl^2} R^2$$

$\leftarrow \{ \rightarrow \} \rightarrow f = f_r \rightarrow x$
 $R = (R, 0, 0)$

Kraft: $f = \left(\frac{\partial F(R)}{\partial R} \right)_T = \frac{3 k_B T}{Nl^2} R$

$$f = \frac{3 k_B T}{R_{\text{max}} l} R$$



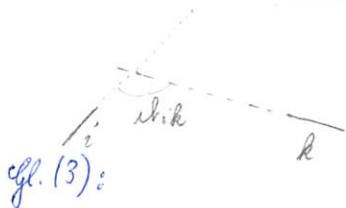
für R nur für $R \ll R_{\text{max}}$ gültig

Ergänzende Bemerkungen

Kurzreichweitige Wechselwirkungen

Die random flight - Kette aus statistischen Segmenten

a) Dalenzwinkelkette



$\theta_{ik} = \angle$ zwischen Segmenten i, k

gl. (3):

$$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_k = a^2 \cos \theta_{ik}$$

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_k \rangle = a^2 \langle \cos \theta_{ik} \rangle$$

$$\underbrace{e^{-|i-k|}}_{= e^{-s}}$$

Die Korrelation der Richtungen von zwei ausreichend weit voneinander entfernten Gliedern i und k nimmt wegen der Rotation der dazwischenliegenden Glieder schnell ab. Ab einer gewissen Zahl s gilt $\langle \cos \theta_{ik} \rangle \approx 0$. Je größer s , desto stärker ist die Kette!

gl. (3):

$$A_i \equiv \sum_{k=i+1}^N \langle \cos \theta_{ik} \rangle \approx \sum_{k=i+1}^{i+s} \langle \cos \theta_{ik} \rangle$$

$A_i = A \quad \forall i$ wenn $N \gg s$ (kleine Randeffekte) B.W.

$$\begin{aligned}
 \langle R^2 \rangle &= Na^2 + 2a^2(N-1)A \\
 &= Na^2 \left(1 + 2 \left(1 - \frac{1}{N} \right) A \right) \\
 &\approx Na^2 (1 + 2A) \quad N \gg 1
 \end{aligned}$$

Nahenzwinkelkette; freie Rotation auf Kegelmantel

$$A = - \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}$$

(13)

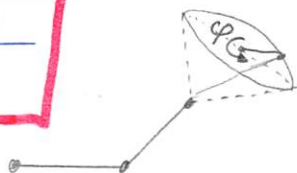
$$\langle R^2 \rangle = Na^2 \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}$$

Eyring'sche Formel

b) Ketten mit behinderter innerer Rotation

(14)

$$\langle R^2 \rangle = Na^2 \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$



$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_{-\pi}^{+\pi} w(\varphi) \cos \varphi d\varphi$$

↓

$w(\varphi) d\varphi$... Wahsch., daß Bindung
im Intervall $\varphi, \varphi + d\varphi$
auf Kegelmantel

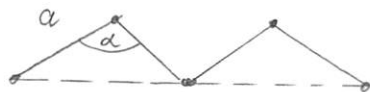
c) Das Kuhn'sche statistische Segment

Konstruktion der "äquivalenten Kette" durch
Def. einer random-flight-Kette aus stat. Segmenten

$$(15) \quad \langle R^2 \rangle \doteq N_{st} l^2 \quad \text{und} \quad R_{m} = N_{st} \cdot l$$

$$(16) \quad \boxed{N_{st} = \frac{R_m^2}{\langle R^2 \rangle}, \quad l = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_m}}$$

Bsp.: Vinylpolymere, z.B. PE

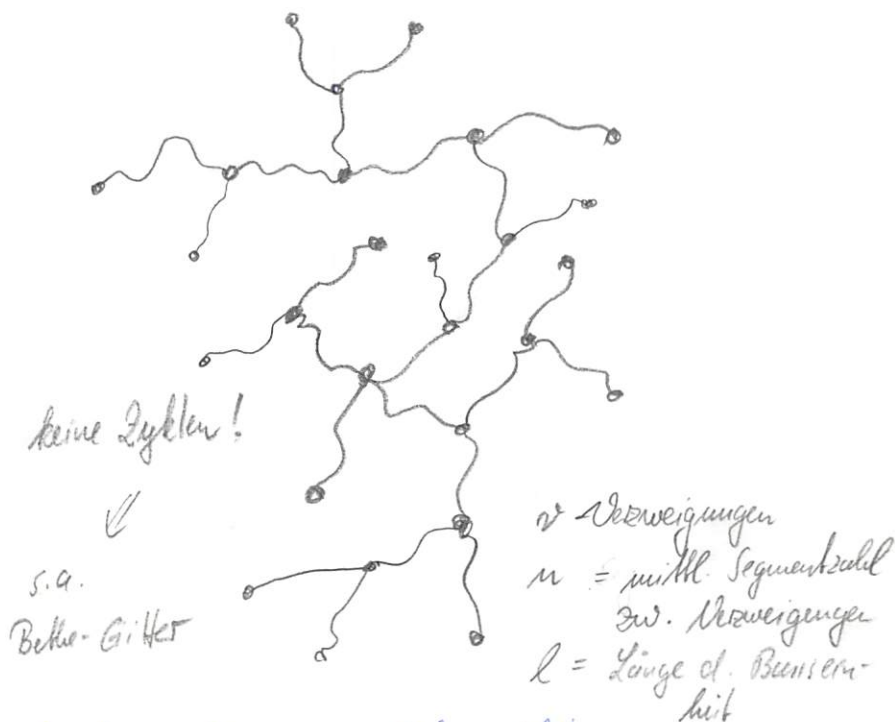


$$R_m = N \cdot a \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 0,82 \cdot N a$$

$$\langle R^2 \rangle = N a^2 \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \approx 0,67 N a^2$$

$$N_{st} = \frac{N}{0,67} (1 + \cos \alpha) \quad ; \quad l = 2a \frac{\sin(\frac{\alpha}{2})}{1 + \cos \alpha} \approx 0,82 a$$

2. Modell des stochastisch verzweigten Polymer



Gyrationradius eines Makromoleküls

R_g : mittl. quadr. Abstand der N Segmente
 (Scheitelchen!) zum Schwerpunkt.

(1)



$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle$$

$R_g \approx 100 - 200 \text{ \AA}$ für gewöhnl.
 Polymere

Gauß'sches Knäuel:

(2) $R_g^2 = \frac{1}{6} R^2$ R^2 : mittl. End-zu-End-Quadrat

"Nichtlineares" Knäuel:

Zimm, Stockmayer 1949

(3)

$$R_g^2 \sim N^{1/2} n^{1/2} \cdot l^2$$

$R_g \sim N^{1/4}$, d.h. Größe des Makromol. nimmt mit wachsender Sequenzlänge langsamer zu als lineares Molekül.

Dichte der Segmente im Knäuel (Volumenbruch)

$$\phi \sim \frac{R^3}{R_g^3} \quad R_g^3$$

$$\phi \sim \frac{N \cdot v}{R_g^3} \sim \frac{N v}{N^{3/4} n^{3/4} l^3}$$

(4) $\phi \sim N^{1/4} n^{-3/4} l^{-3}$

$\phi \rightarrow \infty$ für $N \rightarrow \infty$

Nichtphysik. Resultat!!

Modell muß ausgedil. Volumenver. berücksichtigen.
 Dies sind immer da, da Seitenarme nicht "ausweichen" können.

3. Makromoleküle
Knäuel mit ausgedilassenen Volumeneffekten

Gauß'sches Knäuel (ideales Knäuel): excluded volume

$$R \sim L N^{1/2}$$

$$\phi = \frac{N \cdot v}{R^3} = \frac{N \cdot v}{N^{3/2} a^3} = N^{-1/2} \frac{v}{a^3}$$

$$\phi \sim N^{-1/2} \left(\frac{v}{L^3} \right)$$

$N \uparrow \rightarrow \phi \downarrow \rightarrow$ 2. Stöße zw. Segm. kleiner

Zählen Stöße ab:

 $\rightarrow$ Volumen $\sim L^3 N^{3/2} = R^3$

2er Stöße (Paarwechselwirkung):

N = Teilchenzahl

ϕ = Wahsch., einen Partner zu finden

$$N_2 \sim N \phi$$

3er Stöße:

$$N_3 \sim N \phi^2$$

p ter Stöße:

$\therefore$ usw.

$$N_p \sim N \phi^{p-1} \sim N \cdot N^{-\frac{(p-1)}{2}} \left(\frac{v}{L^3} \right)^{p-1}$$

$$(1) \quad N_p \sim N^{(3-p)/2} \left(\frac{v}{\ell^3} \right)^{p-1}$$

→ Mehrfach-Stöße st sehr unwahrsch.:

$$N_p \ll 1 \quad \text{für } p > 3$$

$$N_3 \sim 1$$

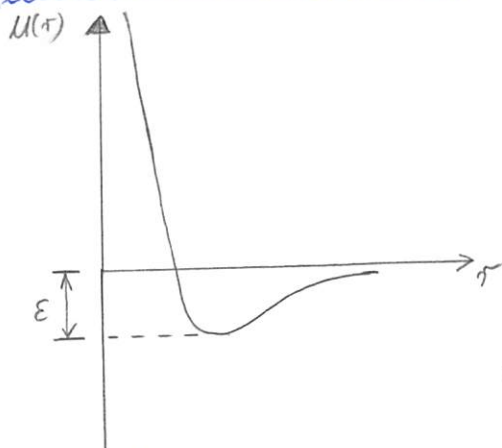
$$N_2 \sim N^{1/2} \quad \text{aber noch } N_2 \ll N$$

Trotzdem: Puzenow. führen zu beträchtl. Änderungen in den physik. Eigenschaften eines Makromoleküls

z.B.: zu sehen beim Modul, der $\sim 1/N$.

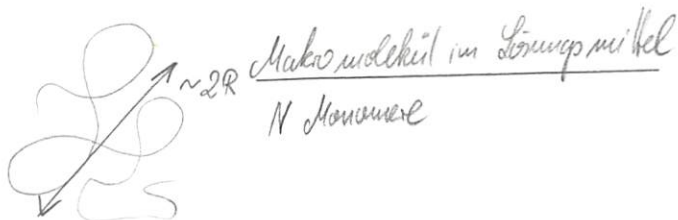
Ww. zweier Monomereinheiten als

Fkt. ihres Abstandes r :



$\epsilon < k_B T$ Abstoßung bei kleinen Abständen dominiert
→ Molekül quillt auf

$\epsilon > k_B T$ Anziehung dominiert



⊙ c sei lokale Monomerkonzentration (Monom. pro Volumeneinheit)
Konv. c(N)

Freie Energie d. Wechselwirkung

$$(2) \quad F_{ww} = V \cdot k_B T \left(B c^2 + C c^3 + \dots \right)$$

Freie Energiedichte

c ersetzen durch mittl. Konzentration $\phi \sim N/R^3 = \frac{1}{v} \cdot \phi$

(= Molekularefeldnäherung, od. mean-field-approxim.)

genauer: $\langle c_i^2 \rangle \xrightarrow{\text{erhöhen}} \langle c^2 \rangle^{1/2}$

$$\langle c^2 \rangle \approx \langle c \rangle^2 = \phi^2$$

B : zweiter Virialkoeffizient

C : dritter " "

$$(3) \quad B \approx \frac{1}{2} v(T), \quad v(T) = (1 - 2\chi^H) v^*$$

"chi"

!! Flory-Huggins-Parameter

$B=0$ für $\chi = \frac{1}{2}$, d.h. $T = \Theta$ (Flory-Temp.)

↓ Kompensation v. anzieh. u. abstoß. Kr. Temp. möglich, weil Ber-Stöße, usw., verschwindend gering.

Gesamte freie Energiebilanz (Flory-Konzept) eines Knetz¹⁶:

gutes Lösungsmittel



Gleichw. zw. Aufquellen und entgeg. Rückstellung

$$F \rightarrow \min$$

$$F = F_{\text{elast}} + F_{\text{vww}}$$

$$F \approx k_B T \left\{ \frac{R^2}{N l^2} + \nu \cdot R^3 \cdot \Phi^2 \right\}$$

$$N l^2 = R_0^2 \quad \text{ideale Molekül/dim.}$$

$$F \approx k_B T \left\{ \frac{R^2}{N l^2} + \nu \cdot R^3 \left(\frac{N}{R^3} \right)^2 \right\}$$

$$(5) \quad F \approx k_B T \left\{ \frac{R^2}{N l^2} + \nu \cdot \Phi \frac{N^2}{R^3} \right\}$$

$$dF/dR \stackrel{!}{=} 0 \quad \curvearrowright$$

$$\# \quad R \approx \left(\frac{3}{2} \nu l^2 \right)^{1/5} \cdot N^{3/5}$$

(6)

$$R \sim N^{3/5}$$

$$3/5 > \frac{5/2}{5} = \frac{1}{2}$$

oder $N \sim R^{5/3}$

$$R \sim N^{2/3}$$

universeller

$$2/3 = \frac{3}{5} = 0,6 \quad \text{Flory-Exponent}$$

$$2/3 = 0,588 \quad \text{Renormierungs-
gruppentheoretisch}$$

$$R \sim N^{2\nu}$$

in d -Dimensionen:

$$\beta = 1/k_B T$$

$$\beta F = \frac{R^2}{N a^2} + \nu \frac{N^2}{R^d}$$

$$F \rightarrow \min \quad dF/dR = 0 \quad \nabla$$

$$\parallel R \sim N^{2\nu}, \quad \nu = \frac{3}{d+2}$$

$$N \sim R^{d\nu} \quad d\nu = 1/2 = \frac{d+2}{3}$$

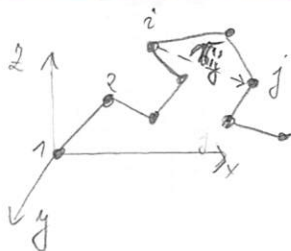
$$R \rightarrow R_0 = a N^{1/2} \quad \text{für } d \geq 4 \equiv d_{\text{UCD}} \quad \text{"upper critical dim"}$$

$$\beta F \sim \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \nu N^{\frac{4-d}{d+2}} \xrightarrow{\quad} 0 \quad \text{für } N \rightarrow \infty, d > 4$$

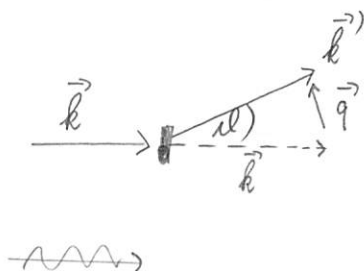
$$\frac{N^2}{N^{2 \cdot d}} = \frac{N^2}{N^{\frac{3d}{d+2}}} = N^{2 - \frac{3d}{d+2}} = N^{\frac{4-d}{d+2}}$$

Wie kann man den Exponenten messen?

Prinzip:



Prinzip



$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} \quad \text{Streuvektor}$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

quasi elast. Streuung

Streuintensität

$$I(q) \sim S(\vec{q}) \approx \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle$$

Annahmen: Streufunktion

ord. Kette: $\langle r_{ij}^2 \rangle \sim |i-j| \ell^2$

excl. v. " : $\langle r_{ij}^2 \rangle \sim |i-j|^{3/2} \ell^2$

Korrelationsfunktion
mitteln

Gleitfeld-Bereich: $qR \ll 1$

$$S(q) \sim N(1 - q^2 R_0^2/3)$$

Zwischenbereich: $R^{-1} \ll q \ll \ell^{-1}$

$$R \gg \lambda \gg \ell$$

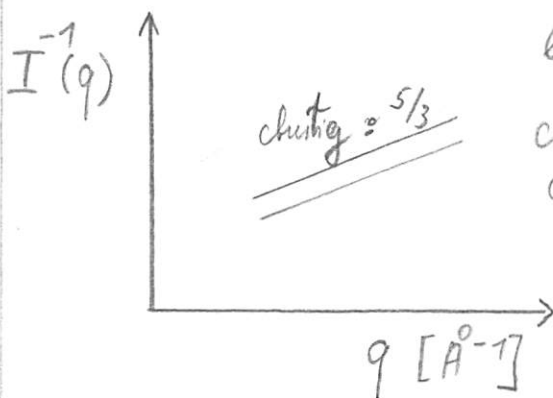
(17) $S(q) \sim q^{-2}$: Gaußkette ideal

(18) $S(q) \sim q^{-5/2}$: excl. vol

$$S(q) \sim q^{-1/2}$$

Für große q kleinere
Bereiche ($\sim l$)

S ist nicht universell und hängt von Details
der Chemie ab.



$l^{-1} \gg q \gg R^{-1}$
 Newtonsche
 an lin. PS

Scaling-Überlegungen zur Elastizität einer excl.-vol.
 Kette

id. Kette:

$$R \sim \frac{N l^2 f}{k_B T}$$

mittl. Endabstand R
 bei Kraft f .

Überlegungen:

- Elastizität durch Wärmebewegungen d. Segmente bedingt,
 d.h. Konformationsfluktuationen
- Konformationsflukt. haben makrosk. Charakter
- Elast. d. Knäuels muß von allg. Größe EN^2 abhängen,
 ($\nu = 1/2$ ideal Kette; $\nu = 3/5$ excl.-vol.-Kette), und nicht

von irgendwelchen mikroskop. Segmentparametern.

19

• charakt. Länge aus f und $k_B T$:

$$k_B T / f$$

Ansatz für allg. Kette:

$\rho_p \triangleq$ Pincus-Länge

$$(10) \quad R \sim l N^{2\nu} \cdot \underbrace{\varphi\left(\underbrace{l N^{2\nu}}_x / [k_B T / f]\right)}_{\text{qualitative Darstellungen über } \varphi(x) \text{ möglich.}}$$

$x \ll 1$: $R \sim f$ (Kraft klein $\rightarrow$ Ausdehnung R linear auf f abhängig)

$$\Rightarrow \varphi(x) \sim x \quad \text{oder}$$

$$(11) \quad R \sim N^{2\nu} \frac{f \cdot l^2}{k_B T}$$

$x \gg 1$: Grenzfall großer Ausdehnung

$$R \sim N$$

$$\Rightarrow \varphi(x) \sim x^{\frac{(1-\nu)}{2}}$$

$$(12) \quad R \sim l N \left(\frac{f l}{k_B T} \right)^{\frac{1-\nu}{2}}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \rightarrow \text{Gl. (9)}$$

(13)

$$v = \frac{3}{5} \rightarrow R \sim f^{2/3}$$

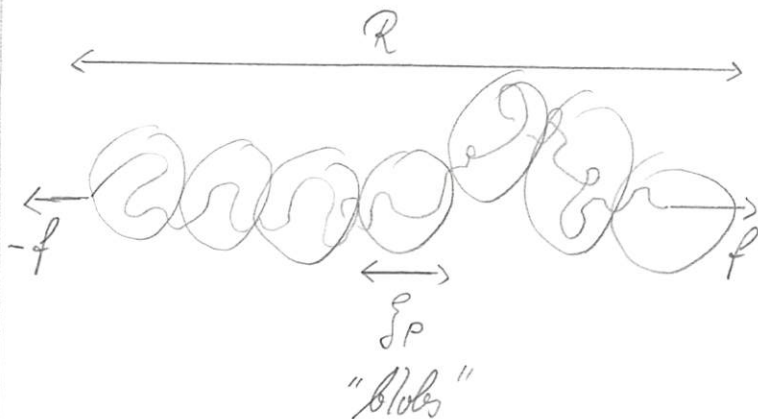
20
d.h. unabh. Abhängigkeit
d. Abstandes von d. Kraft.

Bemerkungen:

Dim. $LN^{2/3}$ ist einzig charakterist. Maßstab d. Moleküls

In dieser Annahme ist Skalierungshypothese oder
Hypothese der Maßstabinvarianz eingeschlossen.

$$\underline{x \gg 1}$$



"Blob" - Bild

a) Längenskala $\tau < \xi_P$: innerhalb "blob"

f ($f\tau/k_B T$) schwere Störung

→ innerhalb der "blobs" lokale Korrelationen einer Flory-Kette

b) $\tau > \xi_P$

Kette unabhängiger "blobs"



- $\xi_P \approx l \cdot g_P^{3/5}$, $g_P = \text{Zahl d. Segmente pro "blob"}$

$$g_P = \left(\frac{k_B T}{l \cdot f} \right)^{5/3} \gg 1$$

- Gesamtzahl an "blobs": N/g_P

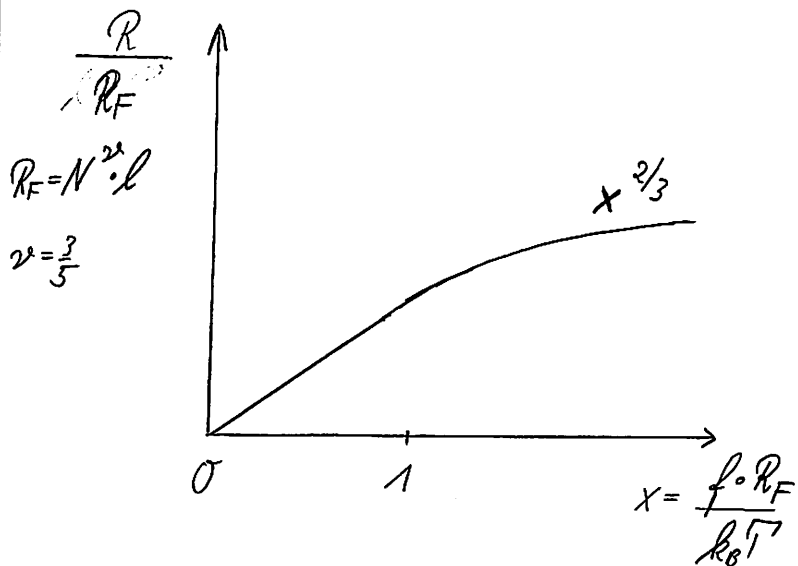
→ Elongation der Kette:

$$(14) \quad \underline{\underline{R \approx \frac{N}{g_P} \xi_P \approx N l \left(\frac{f \cdot l}{k_B T} \right)^{2/3}}}$$

$$\frac{f \cdot l}{k_B T} \ll 1$$

20b

mult (10)



Diskussionen:

20c

①

Zur Verteilungsfunktion $P_N(R)$ für Flory-Kette

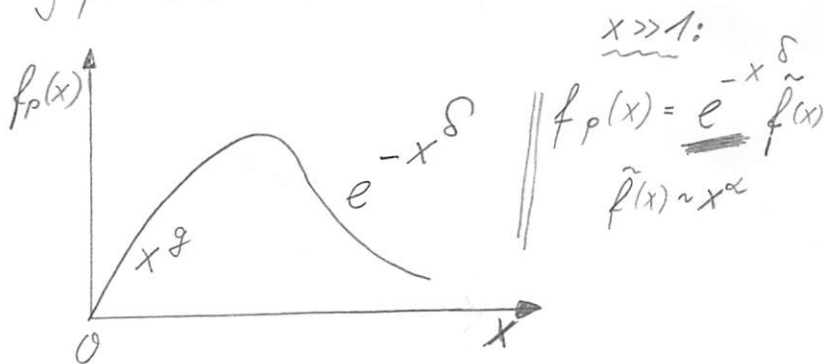
$$\langle R^2 \rangle = R_F^2 = l N^{2\nu} \quad \nu = 3/5$$

$$P_N(R) = \text{Funktion}(R/R_F)$$

$$(15) \quad P_N(R) = \frac{1}{R_F^3} f_P(R/R_F) \quad (l \ll R \ll Nl)$$

↳ Normierung

$$\int P_N(R) dR = 1$$



Bei großer Streckung kontrolliert δ maßgeblich die Ketten Eigenschaften.

Entropie bei fixierter Elongation R :

$$S(R) = \text{const.} + k_B \ln P_N(R)$$

$$(16) \quad S(R) = \text{const.} - \left(\frac{R}{R_F}\right)^\delta \cdot k_B$$

El. stat. freie Energie:

$$F = -TS$$

Gesamte freie Energie:

$$(17) \quad F_{\text{tot}} = k_B T \left(\frac{R}{R_F}\right)^\delta - fR$$

Physikalisch realisierte Elongation entspricht Minimum von F_{tot}

$$(18) \quad f \approx \frac{k_B T}{R_F} \left(\frac{R}{R_F}\right)^{\delta-1} \quad ||$$

Vgl. von (18) mit (14):

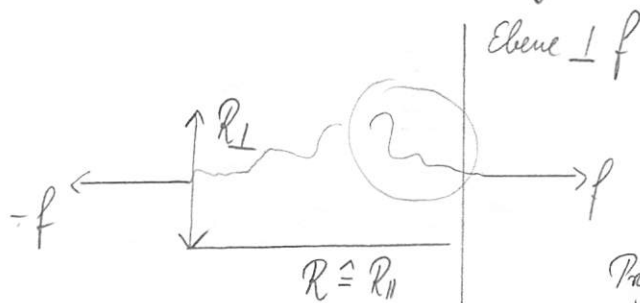
$$(19) \quad \boxed{\begin{aligned} \delta &= 5/2 \\ \text{allg.: } \delta &= (1-2\nu)^{-1} \\ \nu &= \frac{3}{5} \end{aligned}}$$

②

Laterale Elongation ($\perp f$)

20e

bisher: parallele Elong. $R \approx R_{||} / f$



Projektion der "blob"-Kette auf Ebene $\perp f$ ist ideale Kette aus "blobs".

$$\langle R_{\perp}^2 \rangle \approx \frac{N}{g_p} \zeta_p^2$$

$$\approx N \cdot l^2 \left(\frac{k_B T}{f \cdot l} \right)^{1/3}$$

$$(f R_F > k_B T)$$

d.h.: die Kette dehnt sich nicht nur in Richtung f aus, sondern wird $\perp$ dazu zusammengeknickt



Fließprozesse in verdünnten Lösungen, Gelen

4. Disk. des Flory-Konzeptes.

ohne krit. Dimensionen:

Polymercluster. Polymermelzen

e)



$d \equiv \text{Dimension}$

innere Konzent. d. Monomere : $c_{\text{inn}} \approx \frac{N}{R^d}$

Absteigende MW.-dichte d. Monomer-Monomer-We. $\sim c^2$
 c ist lokale Monomerkonz.

$$(1) \frac{1}{V_d} \frac{F_{\text{WW}}}{k_B T} = \frac{1}{2} v(T) c^2, \quad v = (1 - 2v) l^d$$

Mittelfeldapproximation: $\langle c^2 \rangle \rightarrow \langle c \rangle^2 \approx c_{\text{inn}}^2$

$$(2) F_{\text{WW}} = k_B T v c_{\text{inn}}^2 R^d = k_B T v \frac{N^2}{R^d}$$

$$(3) F = F_{\text{elast}} + F_{\text{WW}} = k_B T \left\{ \underbrace{\frac{R^2}{R_0^2}}_{\ll N l^2} + v \frac{N^2}{R^d} \right\}$$

$$dF/dR \stackrel{!}{=} 0$$

$$(4) N \sim R^D \quad \rightarrow \quad R \sim N^{1/D} = N^{\nu}$$

$$D = \frac{d+2}{3}, \quad \nu = \frac{3}{d+2}$$

$$d=3$$

$$D = \frac{5}{3}$$

$$\nu = \frac{3}{5} = 0,6$$

22

(Flory-Exponent)

$$\nu = 0,588$$

(Renormierungsgruppe)

$$d=2$$

$$D = \frac{4}{3}$$

$$\nu = \frac{3}{4} \text{ (näher. exakt)}$$

$$d=1$$

$$D=1$$

$$\nu = 1 \text{ (exakt)}$$

Es ist $R \rightarrow R_0 \sim N^{1/2}$ für $d \geq 4$

$$(5) \quad \frac{F}{k_B T} \sim \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \nu \frac{N^2}{N^{d/D}} \quad \begin{aligned} 2 - \frac{d}{D} &= 2 - \frac{d \cdot 3}{d+2} \\ &= \frac{2d+4-3d}{d+2} \end{aligned}$$

$$(6) \quad \sim \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \nu N^{\frac{4-d}{d+2}}$$

excl. volume-Effekt $\rightarrow 0$ für $N \gg 1$ und $d > 4$

(7) $d = d_{UCD} = 4$ heißt obere kritische Dimension

Damit:

$$\nu = \frac{3}{d+2}$$

$$d \leq 4$$

$$\nu = 1/2$$

$$d \geq 4$$

Unter Ausnützung der

- Theorie d. Phasenübergänge 2. Ordnung
- "Polymer-Magnetismus-Analogie" :

$$\nu = \frac{1}{2} + \varepsilon(n+2) / [4(n+8)] + \\ + \varepsilon^2(n+2)(n^2+23n+60) / [8(n+8)^3] + \dots$$

$$\varepsilon \equiv 4-d$$

Flory-Exponent: $n=0$, $\varepsilon=1$

$$\nu = \frac{1}{2} + \varepsilon/16 + 15\varepsilon^2/512 + \dots \approx 0,592$$

Veranschaulichung des n -Vektormodells ($n=2$)
mit Wechselwirkungen, J , zwischen Nachbarn

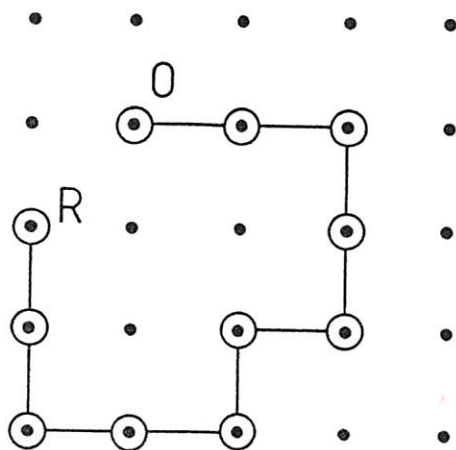
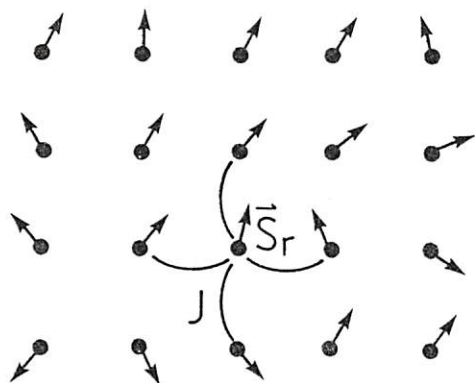


Abb.4: Self-avoiding walk auf einem Gitter. Die Kreise symbolisieren Monomere.

n -komponentiger Vektor auf Gitterplatz r :
(Spin)

$$\vec{S}_r = (S_{r1}, S_{r2}, \dots, S_{rn})$$

Länge: $(\vec{S}_r^2) = n$

Wechselw. benachbarter Spins:

$$H_S = -J \vec{S}_r \vec{S}_r, \quad J > 0$$

Ising Modell

$$n=1$$

XY-Modell

$$n=2$$

Heisenberg-Modell

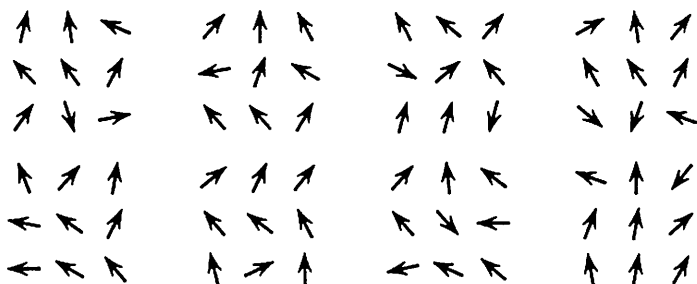
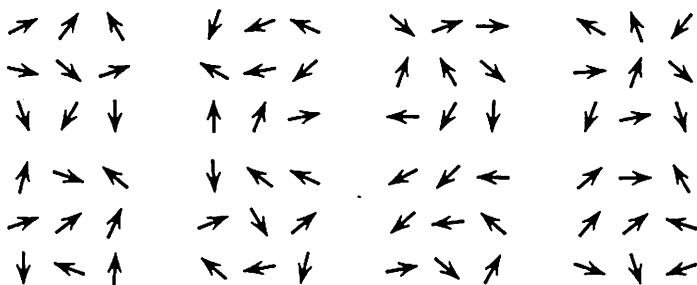
$$n=3$$

Sphärisches Modell

$$n = \infty$$



$n=0 \leftrightarrow$ Polymer in gutem Lösungsmittel

(a) $T < T_c$ (b) $T > T_c$ 

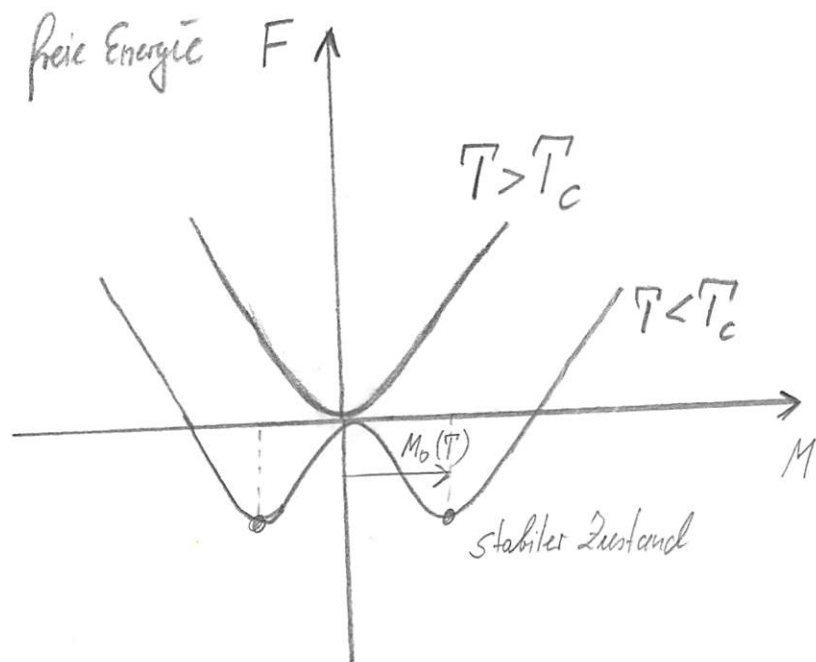
Magnetisierung $M = f(T, H)$

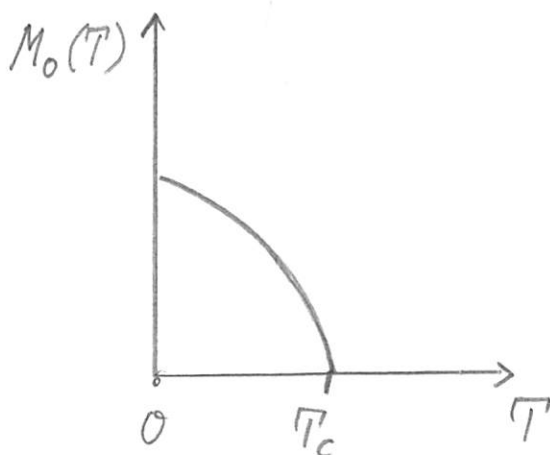
$\uparrow$
 magn. Feld

$$H = 0 : \quad M_0 = 0 \quad T > T_c$$

$$M_0(T) \neq 0 \quad T < T_c$$

T_c — Curie-Temperatur



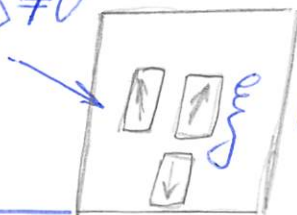


Lokale Magnetisierung für $T > T_c$

$$\frac{T - T_c}{T_c} \equiv \varepsilon > 0$$

$$\underline{|\varepsilon| \ll 1}$$

$$\langle \vec{M}(x) \rangle \neq 0$$



Korrelations-
länge

$$\xi \simeq a |\varepsilon|^{-2} \quad (\varepsilon \rightarrow 0)$$

↓ Abstand benachbarte Atome

$\xi \gg a$ für ε klein

$$\xi \approx 10^2 \cdot 10^3 \text{ \AA} \quad ,$$

Korrelate Gebiete $\gg$ Gitterkonstante
 Details des Gitterschubko
 " " Kopplung } irrelevant



Universelles Regime
 (analog Polymer !!)

Relevante Parameter: Dimension d
 n

krit. Exponent $2^* = 2^*(n, d)$

$$\xi \longleftrightarrow R = a N^{1/2} \quad (N \rightarrow \infty)$$

W

$$N^{-1} \xrightarrow{\text{red}} \varepsilon$$

$$0 \leftarrow N^{-1} \xrightarrow{\text{red}} \varepsilon \rightarrow 0$$

$(N \rightarrow \infty)$

Die kritischen Exponenten eines Ferro magneten

$\varepsilon > 0$

$$M = \chi_M H \quad \text{für schwache } H$$

↓ Suszeptibilität

$$\parallel \chi_M = \chi_0 |\varepsilon|^{-\gamma}$$

χ_M divergiert für $\varepsilon \rightarrow 0$

Spezif. Wärme C ($H \rightarrow 0$)

$$C = C_0 |\epsilon|^{-\alpha} \quad (\epsilon \rightarrow 0)$$

$\epsilon < 0$: gleiche krit. Exponenten

$H = 0$: $M_0(T) = m |\epsilon|^\beta$

Wieviele Exponenten?

2 unabhängige

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (\text{Widom})$$

$$d = 2 - \gamma_d \quad (\text{Kadanoff})$$

Hamiltonfunktion (operator) des
Spinsystems (Kopplungsenergie)

$$\mathcal{H} = - \sum_{i > j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i$$

$$J_{ij} = J \text{ für } i, j \text{ Nachbar}$$

$$= 0 \text{ sonst}$$

Zustandssumme:

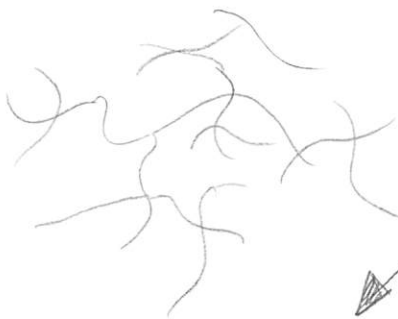
$$Z = \prod_i \int d\Omega_i e^{-\mathcal{H}/k_B T}$$

$$n=3, d\Omega_i = \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i$$

Polwinkel von Spin $\vec{S}_i$

Formel: $n=0 \rightarrow Z$ liefert Zahl d. Konform.
einer excluded-volume-
Kette auf Flory-Huggins-
Gitter.

c)



Polymercluster in
Lösung

23

$$2R \approx 2R_g$$

$$\frac{F}{k_B T} \approx \frac{R^2}{N^{1/2} l^2} + v \frac{N^2}{R^d}$$

$$\uparrow R_0^2 \approx l^2 N^{1/2}, \text{ d.h. } R_0 \sim N^{1/4}$$

$$\frac{d}{dR} \dots = 0$$

$$\frac{2R}{l^2 N^{1/2}} - d \cdot v \cdot \frac{N^2}{R^{d+1}} = 0$$

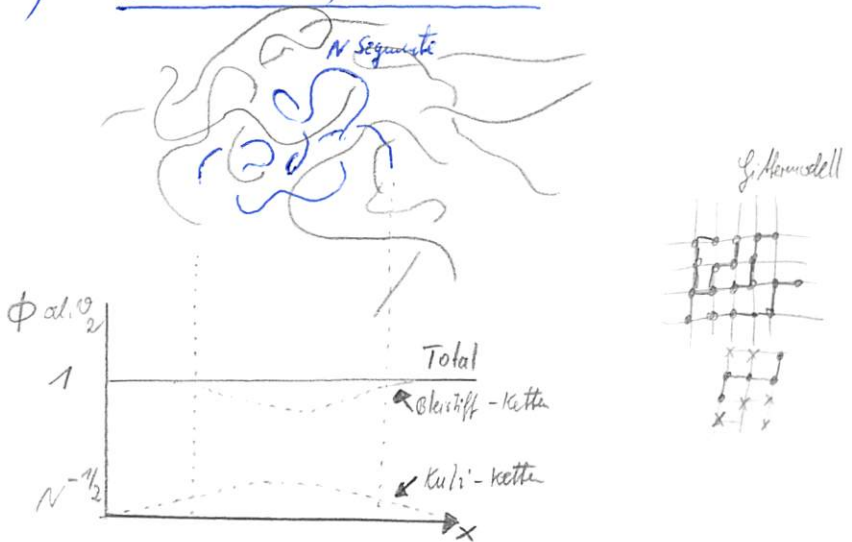
$$(8) \quad N \sim R^{\frac{2(d+2)}{5}} = R^D$$

$$d=3 \quad D=2 \quad R \sim N^{1/2}$$

$$d=8 \quad D=4 \quad R \sim R_0 \sim N^{1/4}$$

$$(9) \quad \underline{d_{\text{eff}} = 8}$$

c) Schmelze aus linearen Ketten



Fluktuationen der gesamten Dichte sehr klein.

Schmelze Ketten schirmen Wechselw. ab. (screening)

freie Energie

$$(10) \quad \frac{F}{k_B T} = \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + \frac{\nu}{M} \frac{N^2}{R^d}$$

(Diskussion in
P. G. de Gennes
"Scaling Concepts in
Polymer Physics")

$M=1$ niedermolekulares Lösungsmittel als Umgebung,
keine Abschirmung

$M=N$ Schmelze

$$(11) \quad F \sim \frac{R^2}{N \ell^2} + \nu \frac{N}{R^d}$$

$$dF/dR \stackrel{!}{=} 0$$

$$(12) \quad R \sim N^{1/D} \quad D = \frac{d+2}{2}$$

$$R \rightarrow R_0 \sim N^{1/2} \quad \text{für } d=2$$

$$d_{\text{uco}} = 2, \text{ d.h.}$$

! für $d=2$ sind Ketten noch nicht "ganz" ideal;

" $d > d_{\text{uco}}$ Ketten ideal; also auch in $d=3$

$\rightarrow d=3$: Ketten einer linearen **Schmelze** ideal
 $(R \sim N^{1/2})$

Ketten ohne nennenswerte Verzweigungen.

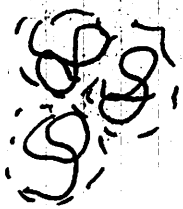


θ -Punkt-Konzept

(Folien d. gg. Über-
 dringung)

Eine Schlussfolgerung:

halbverdünnte Lösung, Manninger konst. c

 const- c : $c^* = \frac{N}{R^3}$ (1)

$$c^* \sim \frac{N}{N^{9/5}} \sim N^{-4/5}$$

Osmotische Druck:

verdünnte Lösung: $\Pi_0 \sim \text{Zahl d. Polymere}$

$$\Pi_0 = kT \frac{c}{N} \quad (2)$$

halbverd. Lösung:

$$\Pi = \Pi(c/c^*) = kT \cdot \frac{c}{N} \cdot f(c/c^*) \quad (3)$$

verd. Lsg.: $f(x) = 1 + ax + bx^2 + \dots$ (4)

Konzentrationseffekte sind Störungen

$$\Pi = kT \cdot \frac{c}{N} + A_2 c^2 + \dots \quad (5)$$

↓ 2. Virialk.

Dennit

$$A_2 \sim \frac{1}{N c^*} \sim \frac{R^3}{N^2} \sim N^{-1/5} \quad (6)$$

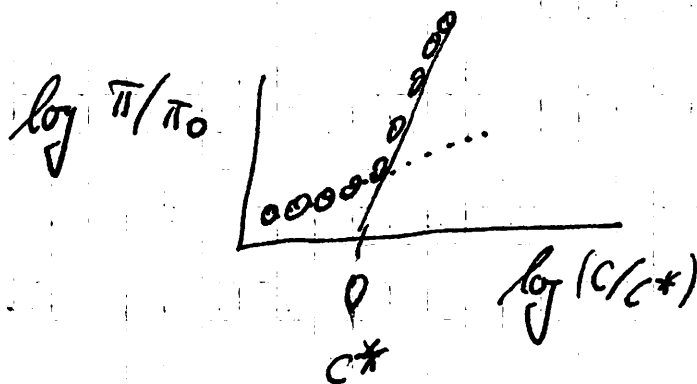
Im halbbestimmten Bereich „misst“ der osm. Druck die Zahl der Kinkstellen zwischen den Polymeren. Letztere sind untereinander Verwachsungen $\rightarrow \pi$ wird unabh. v. N u. hängt nur noch v. d. Konz. ab.

$$\sim f(x) \sim x^n$$

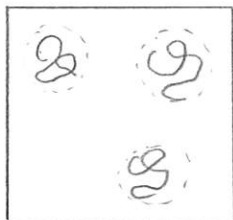
$$\pi = RT \frac{C}{N} \left(\frac{C}{C^*} \right)^n \sim C^{n+1} N^{\frac{4}{5}n-1}$$

$$\rightarrow n = 5/4$$

$$\rightarrow \pi \sim RT \cdot C^{9/4} \quad (\text{des Chazecaux})$$



5. Scaling-Konzept u. halbverdünnte Lösung (semi-dilute polymer solution) ^{! altern. Lösmittel}



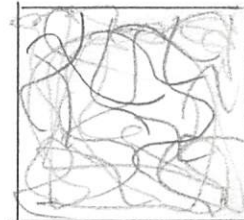
verdünnte Lö.

a)



Überlappung

b)



mäßig konz. Lösung

c)

Zahl der Polymere : N_p

stat. Segmentlänge : l (od. event. a)

Polymerzahlendichte : $N_p/V = 2\rho$

Segmentzahlendichte : $n_s = 2\rho \cdot N$

↑ Segmente pro Makromol.

Polymer volumendruck : $\phi \equiv v_2 = \frac{V_{\text{polymer}}}{V_{\text{polymer}} + V_{\text{Lösungsmittel}}} = n_s \cdot l^3$

Konz. / Dichte : $C = \frac{M \cdot 2\rho}{N_A} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$

$$C = \frac{M_s \cdot N \cdot 2\rho}{N_A} = \frac{M_s}{N_A} \cdot n_s$$

a) $\frac{v_p^* \ll v_p^*}{v_p^*}$

(1) mit $v_p^* \cdot R^3 \simeq 1$ $R^3 \simeq$ Volumen eines Makromoleküls
folgt
 $v_p \cdot R^3 \ll 1$

b) krit. Konz. (Überlappung)

(2) es gilt $R^2 \simeq N^{2\nu} l^2$

$\nu = 0,6$ Flory
 $\nu = 0,588$ RG
 $\nu = 0,59$ M²-Steuerung

aus (1)

(3) $n_s^* \simeq \frac{N}{R^3} \simeq l^{-3} N^{1-3\nu} = l^{-3} N^{-4/5}$

oder

(4) $\phi^* = n_s^* l^3 \simeq N^{-4/5}$

oder

$c^* = \frac{M_s}{N_A} \cdot n_s^* \sim N^{-4/5}$ $c_{14} \text{ g/cm}^3$

) $N \sim 10^3 \dots 10^4 \rightarrow \phi^ \sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$

Für große N wird ϕ^* sehr klein!!

c) mäßig konz. Lösung

(5)

$$\phi^* \ll \phi \ll 1$$

ϕ klein, aber
Überlappung.

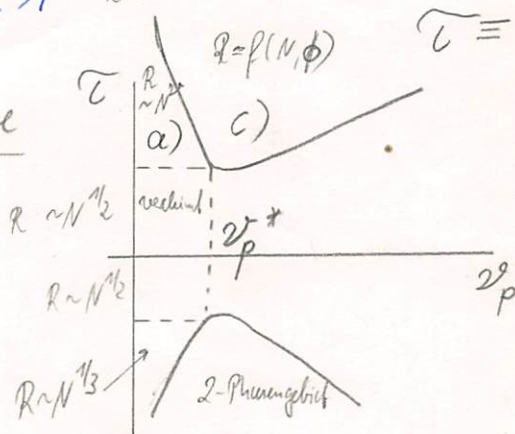
(5) erfüllt für große N , da dann ϕ^* sehr klein.

$$2p R^3 \gtrsim 1$$

verhindert

$$\tau \equiv \frac{T - T_\theta}{T_\theta}$$

Phasentrennkurve



Osmotischer Druck:van't Hoff'sche Formel

Regime

$$(6) \quad (9) \quad \pi / k_B T = \nu_p^0 = \frac{n_s}{N} \quad (\nu_s \rightarrow 0)$$

 $\hat{=}$ mittlere Näh. (perfektes „Gas-Gesetz“)

$$\text{oder } \pi = k_B \cdot n_A T \cdot \frac{\nu_p^0}{n_A} = R T \cdot \frac{n}{V} \quad n = \frac{\nu_p^0 \cdot V}{n_A} = \text{Mole der gelösten Polymeren.}$$

Virialentwicklung (excluded-volume - Theorie)

$$(7) \quad \frac{\pi}{k_B T} = \nu_p^0 (1 + \nu_p^0 R^3)$$

$$(8) \quad \frac{\pi}{k_B T} = \frac{n_s}{N} + A_2 n_s^2 + \dots$$

$$(9) \quad A_2 = R^3 N^{-2} \sim R^d N^{-2} \sim N^{2 \cdot d - 2} \sim N^{-0,2} \quad \text{für } d=3$$

Regime

(10) Natürl. Beleg von (7):

$$(10) \quad \frac{\pi}{k_B T} = \frac{n_s}{N} f_{\pi} \left(\frac{n_s}{n_s^*} \right) = \frac{\phi}{N} l^{-3} f_{\pi} \left(\frac{\phi}{\phi^*} \right)$$

und $\rightarrow f_{\pi}(x) = 1 + \text{const.} \cdot x$ für $x \ll 1$

2) Für große x (Regime c)) erreichen
alle thermodyn. Eigenschaften einen Grenzwert, der
nur von n_s (~~bzw. ϕ_s~~) und nicht von N
(bzw. ϕ)

abhängt.

(lokale Energien, Entropien etc. werden durch
Konzentration n_s kontrolliert).

mit (10) und (3):

$$(11) \quad \lim_{x \rightarrow \infty} f_T(x) = \text{const.} \cdot x^m = \text{const.} \cdot \left(\frac{\phi}{\phi_s^*} \right)^m \\ = \text{const.} \cdot \phi^m N^{+\frac{4}{5}m}$$

(10)

$$\frac{l^3 \pi}{k_B T} = \text{const.} \cdot \phi^{m+1} N^{\frac{4}{5}m - 1} \quad (\phi \gg \phi_s^*)$$

Da π unabh. von N wird, muß

$$m = \frac{5}{4}$$

$$(12) \quad \boxed{\frac{\pi l^3}{k_B T} = \text{const.} \cdot \phi^{9/4}}$$

de Cloiseaux - Götze

Osmose = Eindringen in Lösungsmittel
in eine Lösung durch poröse
Trennwand (= Membran), die
für gelösten Stoff undurchlässig
ist und die die Lsg. von der
reinen Flüssigkeit trennt.

Gleichgewicht Lösungsmittel - Membran - Lsg. wird
durch II aufrechterhalten, das
durch die gelöste Substanz in
Lösungsmittel erzeugt wird.

Flory-Huggins liefert

$$\Pi \sim \phi^2$$

Unterschied $\hat{=}$ Korrelationseffekt $\sim \phi^{1/4}$
 z.B.: $\phi \approx 10^{-2} \rightarrow \phi^{1/4} \approx 10^{-1/2}$

→ Kritik d. Molekulfeldtheorie:

Vernachlässigung von Korrelationen zwischen
 entfernten Segmenten

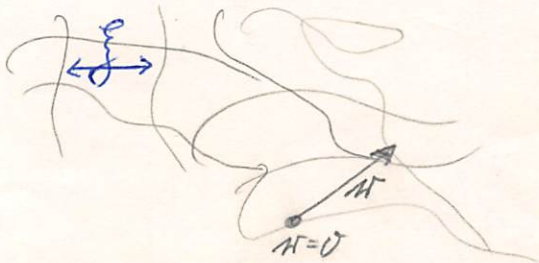
$$\phi^2 \text{ bedeutet } \langle \phi^2 \rangle$$

$$\text{aber } \langle \phi^2 \rangle \neq \langle \phi \rangle^2$$

Die Korrelationslänge

Wir machen Scaling-Bild transparent durch
 Untersuchung räumlicher Korrelationen.

Regime c)



Wir untersuchen Scaling-Verh. von ξ im halboverd. Regime
 für gutes (alkoholisches) Lösungsmittel

$$c) \phi \sim \phi^* : \xi \sim R$$

$$d) \phi > \phi^* : \xi \text{ hängt nur von Konz. } n_s \text{ (oder } \phi) \text{ ab und nicht von } N$$

$$(13) \rightarrow \xi(\phi) = R \left(\frac{\phi^*}{\phi} \right)^b \quad \text{für } \phi > \phi^*$$

$\downarrow$
 $\sim N^{3/5} \quad \quad \quad \sim N^{-4/5}$

$$\frac{3}{5} - \frac{4}{5}b \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow b = 3/4$$

$$(14) \rightarrow \xi(\phi) = l \cdot \phi^{-3/4} \quad \text{für } \phi^* \ll \phi \ll 1$$

Korrelationslänge fällt schnell mit Konz. ab.

Mit Gl. (12)

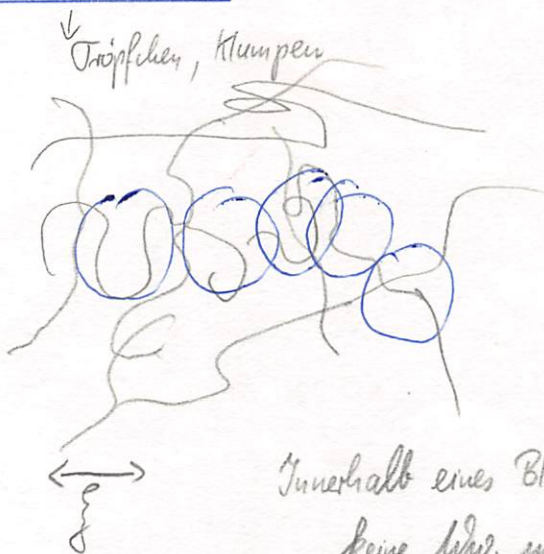
$$(15) \quad \pi \approx k_B T / \xi^3$$

$$R^2(\phi) = \frac{N}{g} \cdot \phi^2$$

$$= \frac{N}{g} \cdot l^2 \cdot g^{6/5} = N l^2 g^{1/5}$$

$$= N l^2 \cdot (\phi^{-5/4})^{1/5} = \underline{\underline{N l^2 \phi^{-1/4}}}$$

Das "Blob"-Bild



Innerhalb eines Blobs:

keine Inter. mit anderen Ketten

→ Korrel. nur vom excluded-volume-Typ.

*) Segmente pro Blob: g

$$(16) \quad \xi \approx l g^{3/5} \text{ bzw. } g = (\xi/l)^{5/3} = \Phi^{-5/4}$$

$$(17) \quad \text{Zahl d. Blobs pro Kette} = N/g$$

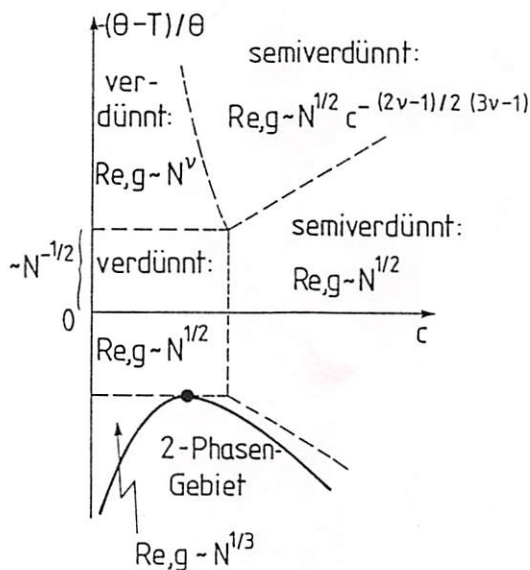
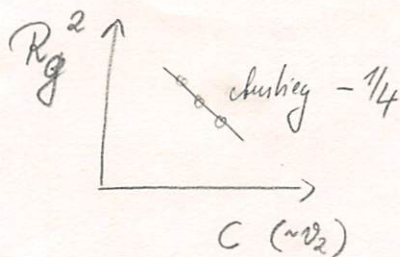
$$(18) \quad \text{Es gilt } g = M_s \cdot \xi^3 \quad (\text{Lösung} \hat{=} \text{dichtgepacktes System von Blobs})$$

*) Benutzung des Blob-Bildes:

$$(19) \quad R^2(\Phi) = \frac{N}{g} \cdot \xi^2 \approx N \cdot \Phi^{5/4} \cdot l^2 \Phi^{-6/4} = N l^2 \Phi^{-1/4}$$

über große Maßstäbe ideale Ketten! M. Daoud et al. 1975

↳ exp. Nachweis: Neutronenstreuung an deuterierten PS-Lösungen



Phasendiagramm nahe des θ -Punktes.

$$v = \frac{3}{d+2}$$

$$d=3$$

$$R_{g,g} \sim \phi^{-1/4}$$

Nähe θ -Temp.: subtile Balance zwischen Energie- u. Entropieeffekten

6. Polymer u. Fraktion

1. Allg. Einführung in Fraktion
nach Vorlesg. "Polymer u. Fraktion"
S. 1-13 gekürzt.

2. S. 14-16

7. Physik des Sol-Gel-Überganges
(Netzwerkbildung)

Netzwerkbildung Beispiele
chem. Größen am Sol-Gel-Ü⁹

8. Vernetzte Polymere

a) allg. Einführung:

Historischer Abriss

Prinzip d. Entropieelastizität einer Kette.

b) Thermodynamik polymerer Netzwerke