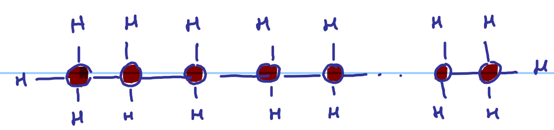
فصل چهارم: مقدمه‌ای بر ساختمان پلیمرها.

۱) مقدمه. هدف از این بحث فهمیدن متداول‌ترین خواص پلیمرها است.



polyethylene.

DNA, RNA, proteins,

and many other giant molecules are polymers: $\cdots A - A - A - A - \cdots$

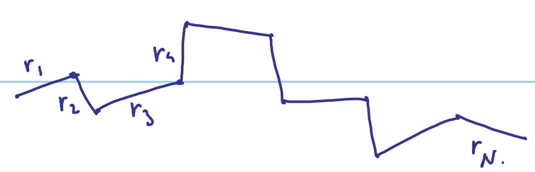
the # of monomers can be 100, 1000, 10^5 or even 10^9.

polymeric materials are very flexible, and easily form into fibres, membranes thin films and so on.

خواص مجموعه پلیمرها — خواص یک پلیمر منفرد

---

۲) پلیمر یا زنجیر: ایده‌آل.



No - short Range interaction   No - long range interaction

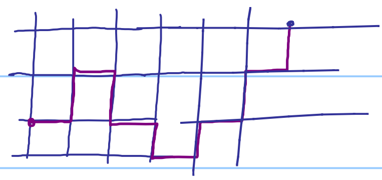
① مدل ولگشت → No correlation between steps.

$R_N = r_1 + r_2 + \cdots r_N \longrightarrow \langle R_N \rangle = 0$

$\langle R_N^2 \rangle = N b^2 . \longrightarrow$ therefore $R_N \sim N^{1/2} \longrightarrow$ سایز زنجیره یک پلیمر Nتایی

سوال: تابع توزیع R برای یک پلیمر ایده‌آل - دارای N مونومر است چیست؟

Master equation. → We use a lattice model for the formation of polymer.



$\to P_N(\vec{R}) = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z} P_{N-1}(\vec{R}-\vec{b}_i)$

z = number of neighbors.

$z = 4$ for a 2-dimensional square lattice

$z = 2d$ for a d-dimensional " ".

$z = 3$ for a honeycomb lattice, $z = 6$ for a triangular lattice.

if $|b_i| \ll R \to P_{N-1}(\vec{R}-\vec{b}_i) = P_{N-1}(\vec{R}) - b_{i\alpha}\frac{\partial P_{N-1}(R)}{\partial R_\alpha} + \frac{1}{2} b_{i\alpha} b_{i\beta} \frac{\partial^2 P_{N-1}(R)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta}$

$$\to \frac{\partial P_N}{\partial N}(\vec{R}) = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{N}\left(- b_{i\alpha}\frac{\partial P_{N-1}(R)}{\partial R_\alpha} + \frac{1}{2} b_{i\alpha} b_{i\beta}\frac{\partial^2 P_{N-1}(R)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta}\right)$$

we have: $\sum_{i=1}^{z} b_{i\alpha} = ?$ $\to$ Take the rectangle lattice as an example ($d=3$, $z=6$)

$\sum_{i=1}^{z} b_{i\alpha} b_{i\beta} = ?$

$$\left\{\begin{array}{ll} b_1 = b(1\ 0\ 0) & b_4 = b(-1\ 0\ 0) \\ b_2 = b(0\ 1\ 0) & b_5 = b(0, -1, 0) \\ b_2 = b(0\ 0\ 1) & b_6 = b(0, 0, -1) \end{array}\right. \to \sum_{i=1}^{z} b_{i\alpha} = 0, \quad \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z} b_{i\alpha} b_{i\beta} = \frac{b^2}{3}\delta_{\alpha\beta}$$

therefore $\to$ $\frac{\partial P_N}{\partial N}(\vec{R}) = \frac{1}{6} b^2 \frac{\partial^2 P_N}{\partial R \cdot \partial R}$ when we have approximated $P_{N-1} \simeq P_N$.

the solution of this differential equation is a Gaussian: $P_N(R) = A e^{-\beta_N R^2}$

$\frac{\partial P_N}{\partial N} = -\beta_N' R^2 P_N$ $\qquad \frac{\partial^2 P_N}{\partial R \cdot \partial R} = \frac{\partial}{\partial R}\left(-\beta_N 2 R e^{-\beta_N R^2}\right) = -2\beta_N e^{-\beta_N R^2} + 4\beta_N^2 R^2 e^{-\beta_N R^2}$

$$\rightarrow \quad -\beta_N' R^2 = \frac{b^2}{6}\left(-2\beta_N + 4\beta_N^2 R^2\right) \simeq \frac{2}{3}\beta_N^2 b^2 R^2 \rightarrow \frac{d}{dN}\beta_N = \frac{-2}{3}\beta_N^2 b^2$$

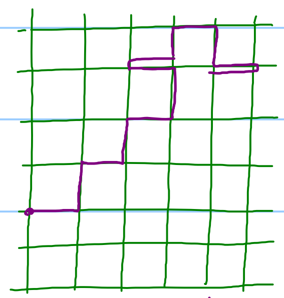
$$\rightarrow \quad \frac{1}{\beta_N} = \frac{2}{3} b^2 N \rightarrow \beta_N = \frac{3}{2b^2 N} \rightarrow$$

$$P_N(R) = A\, e^{-\frac{3}{2b^2N} R^2}$$

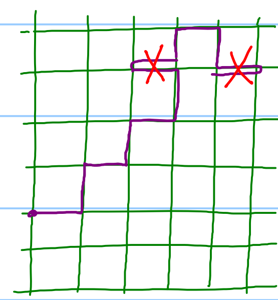
Normalization $\rightarrow \quad A = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2}.$

---

② اثر برهم‌کنش در زنجیره



ideal chain.



Real chain

what is $\langle r_n \cdot r_m \rangle$ for a real chain?

let's fix: r_n. then r_{n+1} can be any vector ($b_1, b_2 . \; b_z$) except $-r_n$.

So $\rightarrow$ So if $r_n = b_1 \rightarrow \langle r_{n+1} \rangle = \frac{1}{z-1}\left(b_1 + b_2 + b_3 + \dots b_z - (-b_1)\right) = \frac{b_1}{z-1}$

$$\rightarrow \quad \langle r_{n+1} \rangle_{r_n} = + \frac{r_n}{z-1} \rightarrow$$

from this equation $\rightarrow \quad \langle r_{n+1} \cdot r_n \rangle = \frac{+b^2}{z-1}.$

what is $\langle r_{n+2} \cdot r_n \rangle = ?$

let us fix r_n. then $\rightarrow \langle r_{n+1} \rangle_{r_n} = + \frac{r_n}{z-1}$ for each $\overset{\text{fixed}}{\text{value}}$ of r_{n+1}

we have $\langle r_{n+2} \rangle_{r_{n+1}} = \frac{+r_{n+1}}{z-1}.$

Thus $\rightarrow \quad \langle r_{n+2} \cdot r_n \rangle = \langle \langle r_{n+2} \rangle_{r_{n+1}} \cdot r_n \rangle = \frac{+1}{z-1} \langle r_{n+1} \cdot r_n \rangle = \frac{b^2}{(z-1)^2}$

Repeating $\rightarrow$ $$\langle r_n \cdot r_m \rangle = \frac{b^2}{(z-1)^{|n-m|}}$$

A more careful analysis is as follows: $$p(r_{n+1}|r_n) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_{n+1} = -r_n \\ \text{uniform} = \alpha & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\rightarrow (z-1)\,\alpha = 1 \rightarrow \alpha = \frac{1}{z-1} \rightarrow p(r_{n+1}|r_n) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_{n+1} = -r_n \\ \frac{1}{z-1} & \text{if } r_{n+1} \neq -r_n \end{cases}$$

$$\rightarrow p(r_{n+1}|r_n) = \frac{1}{z-1}\left(1 - \delta_{r_{n+1}+r_n,0}\right) \rightarrow$$

$\rightarrow$ let r_n be taken arbitrarily $\rightarrow$ $p(r_{n+1}, r_n) = p(r_{n+1}|r_n)\,p(r_n) = \frac{1}{z}\frac{1}{z-1}(1-\delta_{r_{n+1},-r_n})$

$$\rightarrow \langle r_{n+1} \cdot r_n \rangle = \sum_{r_n, r_{n+1}} r_n \cdot r_{n+1} \frac{1}{z}\frac{1}{z-1}(1-\delta_{r_{n+1},-r_n}) = 0 - \frac{1}{z(z-1)} \sum_{r_n} (-b^2)$$
$$= \frac{b^2}{z-1}.$$

In the same way $\rightarrow$ $$p(r_m, r_{m-1}, r_{m-2}, \dots r_n) = \left(\frac{1}{z-1}\right)^{m-n} \prod_{k=m}^{n} \delta(1-\delta_{r_{k+1},-r_k})\; p(r_n).$$

بقیه‌ی این آنالیز را خواننده می‌تواند انجام دهد.

$\rightarrow$ Thus for a chain with short-range interaction $\rightarrow$

$$R = r_1 + r_2 + r_3 + \dots r_N \rightarrow \langle R^2 \rangle = \sum_{n,m} \langle r_n \cdot r_m \rangle = \sum_{n,m} \frac{b^2}{(z-1)^{|n-m|}}$$

$$\rightarrow \langle R^2 \rangle = b^2 N \left(1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(z-1)^k}\right)$$ (we have taken N very large).

$$\rightarrow \langle R^2 \rangle = b^2 N \left\{1 + 2\,\frac{\frac{1}{u}}{1-\frac{1}{u}}\right\} = b^2 N \left\{1 + \frac{2}{u-1}\right\} = b^2 N\,\frac{u+1}{u-1}, \quad u = (z-1)$$

$$\rightarrow \langle R^2_N \rangle = b^2 N \frac{z}{z-2}$$

می‌بینیم که اثر این برهم‌کنش (یعنی عدم امکان برگشت) در $d=1$ از همه بیشتر است و در ابعاد بالاتر به تدریج این اثر از بین می‌رود که از نظر

نیز می‌توان قابل فهم است.) ولی هم‌چنان $\langle R^2 \rangle$ با N متناسب است.

---

۳) زنجیر گاوسی.

دیدیم که در مقیاس بزرگ نقش را بلند بود، جزئیات ساختاری یک پلیمر چندان مهم نیست (البته وقتی که به رفتار بزرگ‌مقیاس پلیمرها نگاه می‌کنیم). بنابراین برای مطالعه پلیمرها بهترین کار آن است که ساده‌ترین مدل ممکن را برای پلیمر در نظر بگیریم. مدل شبکه‌ای و ولگشت یکی از این نوع مدل‌ها است. یک مدل دیگر که مدل شبکه‌ای نیست، مدل گاوسی است. در این مدل فرض می‌شود که هر گام یا اتصال بین دو مونومر از یک تابع گاوسی تبعیت می‌کند به این معنا که

$$P(r_n) = A\, e^{-\frac{3r_n^2}{2b^2}} \qquad A = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2}$$

و از آنجا که $R_{n+1}-R_n=r_n$ ← با تثبیت کردن نقطه اول R_1 ←

$$P(R_1,R_2,\dots R_N) = \prod_{i=1}^{N-1} P(R_{i+1}-R_i) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)} e^{-\frac{3}{2b^2}\left(\sum_{i=1}^{N-1}(R_{i+1}-R_i)^2\right)}$$

فرض کنید در دمای T قرار دارد:

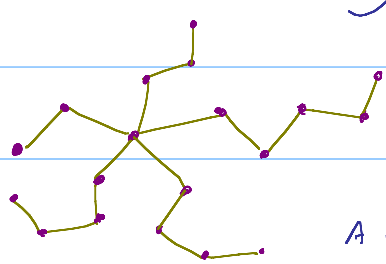
$$P(R_1,R_2,\dots R_N) = \frac{1}{Z}\, e^{-\frac{1}{k_BT}\mathcal{U}(R_1,R_2,\dots R_N)}$$

$$\rightarrow \mathcal{U}(R_1,R_2,\dots R_N) = \frac{3k_BT}{2b^2}\sum_{i=1}^{N-1}(R_{i+1}-R_i)^2$$

بنابراین با قرار دادن $\frac{3k_BT}{b^2}=k$ می‌توان هیئت تعادلی یک پلیمر را با مدل کردن آن به وسیله یک سیستم جرم و فنر که ثابت فنر آن از رابطه بالا به دست می‌آید، مطالعه کرد.

---

۴) توزیع مونومرها در یک پلیمر: خیلی از اوقات با پلیمرهای زنجیری سروکار نداریم، بلکه با پلیمرهایی سروکار داریم که شاخه‌شاخه هستند (Branched polymers) مثل شکل زیر:



A branched polymer.

شعاع ژیراسیون :

برای چنین پلیمرهایی، فاصله بین ابتدا و انتها معیار خوبی برای گستردگی پلیمر نیست. چون اصلاً پلیمر ممکن است ابتدا و انتهای مشخص نداشته.

بنابراین بجای $(R_N-R_1)^2$، در مورد حلقه پلیمرها، حتی پلیمرهای شاخه‌دار و حتی پلیمرهای زنجیری کمیت دیگری را بکار می‌بریم به عنوان نشان دهنده گستردگی پلیمر است. این کمیت شعاع ژیراسیون Radius of gyration نام دارد و به شکل زیر تعریف می‌شود،

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_{m,n=1}^{N} \langle (R_n-R_m)^2 \rangle .$$

در واقع R_g نشان دهنده فاصله متوسط بین جفت مونومرهاست. یک تعبیر دیگر از آن به شرح زیر است:

let $R_{c.m}$ = Center of Mass position of the polymer $= \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} R_n$.

then $$\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}(R_n - R_{c.m})^2 = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(R_n^2 + R_{c.m}^2 - 2R_n\cdot R_{c.m}\right)$$

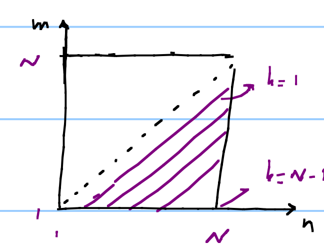
$$= \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} R_n^2 - R_{c.m}^2 = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} R_n^2 - \frac{1}{N^2}\sum_{n,m=1}^{N} R_n\cdot R_m$$

$$= \frac{1}{2N^2}\sum_{n,m}(R_n-R_m)^2 \quad \text{thus} \rightarrow \quad R_g^2 = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\langle (R_n - R_{c.m})^2\rangle$$

برای مثال، شعاع ژیراسیون را برای یک زنجیر ایده‌آل حساب می‌کنیم. می‌دانیم برای چنین زنجیری (که با گشت تصادفی توصیف می‌شود) داریم

$$|R_n - R_m|^2 = |n-m|\, b^2$$ ← بنابراین

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_{n,m=1}^{N}\langle (R_n-R_m)^2\rangle = \frac{1}{2N^2}\sum_{n,m=1}^{N} |n-m|\, b^2$$



change of variable: $n,m \rightarrow k=n-m,\ n$

$$\sum_{n,m=1}^{N} |n-m| = 2\sum_{n=1}^{N}\sum_{m<n}(n-m) = 2\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{n=k+1}^{N} k$$

$$= 2\sum_{k=1}^{N-1} k(N-k) = 2\left\{ N\tfrac{1}{2}(N-1)N - \tfrac{1}{6}(N-1)N(2N-1)\right\}$$

$(N-1)N\left[\frac{3N}{2}-\frac{2N-1}{6}\right.$

$2N(N-1)N+1)$ $\quad \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}$

$$\cong \frac{1}{3}N(N^2-1)$$

$\longrightarrow$ for large N $\longrightarrow$ $R_g^2 = \frac{1}{6}N b^2$

یک راه محاسبه ساده‌تر (برای N های بسیار بزرگ) آن است که جمع‌ها را تبدیل به انتگرال کنیم.

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_{m,n=1}^{N}|n-m|b^2 \cong \frac{b^2}{2N^2}\int_0^N\int_0^N dm\, dn\, |n-m|$$

$$= \frac{b^2}{2N^2}\int_0^N dn\left\{\int_0^n (n-m)\,dm + \int_n^N (m-n)\,dm\right\} = \frac{b^2}{2N^2}\int_0^N dn\left\{n^2-\frac{1}{2}n^2+\frac{1}{2}(N^2-n^2)\right.$$

$$\left.-n(N-n)\right\} = \frac{b^2}{2N^2}\int_0^N dn\left\{n^2+\frac{1}{2}N^2-nN\right\} =$$

$$= \frac{b^2}{2N^2}\left\{\frac{1}{3}N^3+\frac{1}{2}N^3-\frac{1}{2}N^3\right\} = \frac{1}{6}b^2 N.$$

چگالی مونومرها و شعاع ژیراسیون: فرض کنید که در نقطه nام از زنجیر (مونومر nام) نشسته‌ایم، از خود می‌پرسیم که چگالی مونومرها در اطراف این نقطه چگونه است؟ این تابع را $g_n(r)$ نشان می‌دهیم. بنابراین

$g_n(r)$ = چگالی مونومرها در اطراف نقطه nام از زنجیر

چگونه می‌توان $g_n(r)$ را حساب کرد؟ ← برابر با

$$g_n(r) = \sum_{m=1}^{N}\langle\delta(R_m-R_n-r)\rangle$$

$$g(r) := \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} g_n(r).$$

$\rightarrow$ $g(r)$ متوسط چگالی مونومرها در اطراف یک مونومر است که متوسط به این معناست که روی مونومرهای مختلف متوسط گرفته‌ایم.

دقت کنید که زیاد بودن $g_n(r)$ به این معناست که مونومرهای زیادی تمایل دارند در اطراف مونومر nام جمع شوند. اگر به عنوان مثال $g_n(r)$ به صورت e^{-r/ξ_n} باشد به این معناست که در اطراف مونومر nام، ابری از مونومرها به طول تقریبی ξ_n تشکیل شده است. اگر $g(r)$ به صورت $e^{-r/\xi}$ باشد به این معناست که به طور متوسط توده‌ای با شعاع تقریبی ξ درست شده است. پس انتظار داریم که $g(r)$ یک نوع ارتباطی با شعاع

چرا پیدا کردن R_g نوشته باشد. آیا این انتظار درست است؟ برای جواب به این سوال $g(r)$ را در نظر بگیرید:

$$g(r) = \frac{1}{N} \sum_{m,n=1}^{N} \langle \delta(R_n - R_m - r) \rangle$$

$$\rightarrow \tilde{g}(q) := \int d^3r \, g(r) \, e^{iq.r} = \frac{1}{N} \sum_{m,n=1}^{N} \langle e^{iq.(R_n - R_m)} \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \Big[N^2 + \sum_{m,n=1}^{N} iq. \langle R_n - R_m \rangle - \frac{1}{2} q_\alpha q_\beta \sum_{n,m=1}^{N} \langle (R_n - R_m)_\alpha (R_n - R_m)_\beta \rangle + \dots \Big]$$

for an isotropic chain $\rightarrow$ $\langle R_n - R_m \rangle = 0$ and $\langle (R_n - R_m)_\alpha (R_n - R_m)_\beta \rangle =$

$= \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \langle (R_n - R_m)^2 \rangle$ thus $\rightarrow$

$$\tilde{g}(q) = N - \frac{1}{2}\frac{1}{3} q^2 \frac{1}{N} 2N^2 R_g + \dots$$

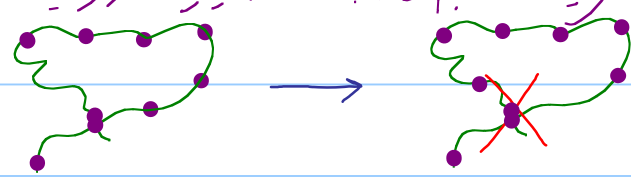
$$\rightarrow \tilde{g}(q) = N(1 - q^2 R_g) + \dots = g(0)\left(1 - \frac{1}{3} q^2 R_g\right) + \dots$$

$\Rightarrow$ $\tilde{g}(q)$ for small values of q gives R_g.

In experiments, $\tilde{g}(q)$ can be readily measured from scattering experiments.

ⓔ زنجیر غیر ایده‌آل : دو اثر مهم را در نظر بگیرید: الف) اثر حجم محدود.

تاکنون از حجمی که هر مونومر اشغال می‌کند صرف نظر کرده‌ایم. در بسیاری جاها این است که از برهم‌کنش مونومرها با یکدیگر صرف نظر کرده‌ایم. ←

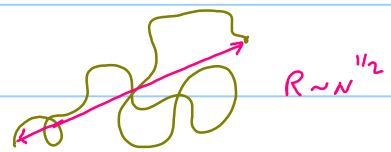


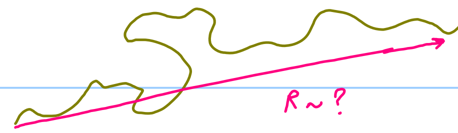
Excluded volume effect.

پلیمر ایده‌آل

پلیمر واقعی

از نظر شهودی روشن است که وقتی حجم محدود مونومرها را در نظر بگیریم پلیمر بازتر می‌شه. اگر نقطه اول پلیمر را ثابت بگیریم، نقطه آخر آن به دلیل آنکه مونومرها از هم اجتناب می‌کنند در نقطه دورتری قرار خواهد گرفت و انتظار داریم که فاصله سر به ته نسبت به پلیمر ایده‌آل بیشتر شه.





سوالی که در اینجا مطرح است این است که برای چنین پلیمری با N تا مونومر فاصله سر به ته چه رابطه‌ای با N دارد؟

نخست به یک سوال ساده‌تر که مربوط به سوال فوق است پاسخ می‌دهیم.

فرض کنید حجم یک مونومر برابر با v_c باشد. نخست این سوال را مطرح می‌کنیم. تعداد N تا مونومر را می‌خواهیم در فضایی به حجم V بگذاریم، احتمال اینکه هیچ کدام از این مونومرها روی هم نیفتند (با هم همپوشانی نداشته باشند) چقدر است؟ ←

احتمال اینکه مونومر دوم با مونومر اول همپوشانی نداشته باشد $= \frac{V-v_c}{V} = 1-\frac{v_c}{V}$.

" " " سوم " " اول و دوم " " " $= \frac{V-2v_c}{V} = 1-\frac{2v_c}{V}$

" " " چهارم " " اول تا سوم " " $= \frac{V-3v_c}{V} = 1-\frac{3v_c}{V}$

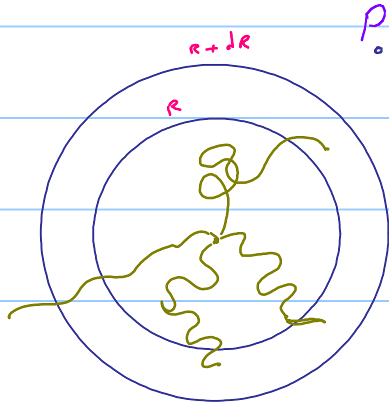
بنابراین ←

$$P = (1-\eta)(1-2\eta)(1-3\eta)\cdots(1-(N-1)\eta)$$

$$= e^{-\eta[1+2+\cdots(N-1)]} = e^{-\eta\frac{N(N-1)}{2}} \quad \text{where } \eta = \frac{v_c}{V}.$$

حال به سراغ سوال اصلی می‌رویم. قبلاً دیدیم که احتمال اینکه فاصله سر به ته یک پلیمر ایده‌آل بین R, $R+dR$ باشد برابر است با

$$P_0^N(R)\,dR = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-3R^2}{2Nb^2}\right) dR$$



معنای این رابطه چیست؟

این رابطه بیان می‌کند که از تعداد کل پلیمرها با N تا مونومر، کسر فوق نقطه انتهایی شان بین دو کره به شعاع‌های R, $R+dR$ می‌افتد.

سوال: یک پلیمر ایده‌آل با N تا نقطه در نظر بگیرید. تعداد کل حالت‌هایی که این پلیمر می‌تواند به خود بگیرد چقدر است؟

پاسخ این سوال برابر است با z^N زیرا هر مونومر z حالت برای گام بعدی دارد.

بنابراین اگر تعداد کل پلیمرهایی که نقطه انتهایی شان بین دو کره قرار دارد را با $W_0(R)dR$ نشان دهیم داریم:

$$\frac{W_0(R)}{z^N} = 4\pi R^2 P_N^0(R) \longrightarrow W_0(R) = z^N 4\pi R^2 P_N^0(R)$$

حال دقت کنید که از این تعداد حالت پلیمرها بیشترشان قابل قبول نیستند زیرا مونومرهای آنها با هم همپوشانی داشته‌اند. اگر بخواهیم حالت‌های واقعی را به دست بیاوریم باید $W_0(R)$ را در یک کسر ضرب کنیم. آن کسر برابر است با:

$$\nu = e^{-\eta \frac{N(N-1)}{2}} \qquad \eta = \frac{v_c}{R^3}$$

$$\text{بنابراین} \rightarrow W_N(R) = e^{-\frac{v_c}{R^3}\frac{N(N-1)}{2}} 4\pi R^2 z^N P_N^0(R)$$

$$\rightarrow P_N(R) \propto \exp\left(\frac{-v_c}{R^3}\frac{N^2}{2}\right)\exp\left(\frac{-3R^2}{2Nb^2}\right)$$

حال از روی این رابطه می‌توان R^* را به دست آورد که $P(R)$ را بیشینه می‌کند. ←

$$\ln P_N(R) = \frac{-v_c}{R^3}\frac{N^2}{2} - \frac{3R^2}{2Nb^2} \qquad \frac{d}{dR}\ln P_N(R) = 0 \longrightarrow \frac{3v_cN^2}{2R^4} = \frac{3R}{Nb^2}$$

$$\rightarrow R^{*5} = \frac{1}{2}v_c b^2 N^3$$

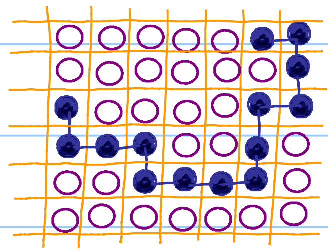
$$\rightarrow R^* \sim N^{3/5}$$

در شبیه‌سازی‌ها به $R^* \sim N^{0.588}$ رسیده‌اند که تطابق بسیار خوبی با نتیجه بالا دارد. هم چنین اسکیلینگ R^* با ν را فلوری تعیین کرد.

ب) اثر حلال. Effect of Solvent

تاکنون فرض کرده‌ایم که یک پلیمر در حالت آزاد است یعنی نه اثر پلیمرهای دیگر را در نظر گرفته‌ایم نه اثر محیط را. محیط معمولاً

یک محلول است که پلیمر را درآن قرار می‌دهند. اگر این محیط یک حلال خوب باشد، مولکول‌ها سعی می‌کنند که مونومرها را احاطه کنند و این کار باعث می‌شود که در اطراف یک مونومر جا برای مونومرهای دیگر کم شود و در نتیجه پلیمر باز هم بازتر شود. اما اگر محیط حلال خوبی نباشد، پلیمر در آن تمایل به جمع شدن پیدا خواهد کرد. در ادامه این تاثیرات را به صورت کمی مطالعه می‌کنیم.



مدل شبکه‌ای را برای پلیمر در نظر بگیرید. شکل روبرو:

برای انرژی برهم‌کنش مونومرها و مولکول‌های حلال داریم:

انرژی مونومر-مونومر $= -\epsilon_{pp}$ به همین ترتیب ← $N_{pp} =$ تعداد جفت‌های مونومرهایی که همسایه هستند

انرژی مونومر-حلال $= -\epsilon_{ps}$; $N_{ps} =$ " مونومر-حلال "

انرژی مولکول حلال-حلال $= -\epsilon_{ss}$. ; $N_{ss} =$ " " "

$$\longrightarrow \quad E_{(configuration)} = -\left(N_{pp}\,\epsilon_{pp} + N_{ps}\,\epsilon_{ps} + N_{ss}\,\epsilon_{ss}\right)$$

حالا به صورت ساده احتمال قبلی را که به دست آوریم در $e^{-\beta E}$ ضرب کنیم. یعنی $P(R) \propto W(R)\, e^{-\beta E(R)}$

حال مقادیر N_{pp}، N_{ps} و N_{ss} را تخمین بزنیم. فرض کنید پلیمر فضایی با ابعاد خطی R را پر کند. در این صورت حجم این فضا برابر است با R^3. حجم مونومرها برابر است با Nv_c. پس احتمال پر شدن یک خانه از شبکه‌ی فوق برابر است با $\phi = \frac{Nv_c}{R^3}$. حال تعداد N_{pp} را می‌توان به شکل زیر تخمین زد.

$$N_{pp} = \underbrace{N}_{\text{تعداد مونومرها}} \times \underbrace{z}_{\text{تعداد همسایه‌ها}} \times \underbrace{\phi}_{\text{احتمال پر شدن یک همسایه}} \times \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{برای جلوگیری از دوبار شمردن}} = \frac{1}{2} N z \phi$$

$$N_{ps} = N \times z \times (1-\phi) = Nz(1-\phi)$$

$$N_{ss} = N_{ss}^{0} - Nz(1-\phi) - \frac{1}{2} N z \phi$$

که در آن N_{ss}^{0} تعداد جفت‌های ss است وقتی که هیچ نوع مونومری در محیط نداشته باشیم.

$$\rightarrow \quad E = -\frac{1}{2} N z \phi\, \varepsilon_{pp} - N z (1-\phi)\, \varepsilon_{ps} - \left[N_{ss}^{\circ} - N z (1-\phi) - \frac{1}{2} N z \phi \right] \varepsilon_{ss}$$

$$\rightarrow \quad E = \phi \left(\frac{-1}{2} N z\, \varepsilon_{pp} + N z\, \varepsilon_{ps} + \frac{1}{2} N z\, \varepsilon_{ss} - N z\, \varepsilon_{ss} \right) + E_{\circ}$$

where $E_{\circ}$ is independent of ϕ.

$$\rightarrow \quad E = \frac{z N^2 v_c}{R^3} \left(\varepsilon_{ps} - \frac{1}{2} \varepsilon_{pp} - \frac{1}{2} \varepsilon_{ss} \right) + E_{\circ} = \frac{-N^2 z\, v_c}{R^3} \Delta\varepsilon + E_{\circ}$$

where $\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss}) - \varepsilon_{ps}$.

$$\rightarrow \quad p(R) \propto e^{-\left(\frac{3R^2}{2Nb^2} + \frac{N^2 v_c}{2R^3} \right) + \beta \frac{N^2 z\, v_c\, \Delta\varepsilon}{R^3}}$$

$$= e^{-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2 v_c}{2R^3}(1 - 2\chi)}$$

where $\chi = \beta z \Delta\varepsilon = \frac{z\Delta\varepsilon}{kT}$

Now the maximum of $p(R)$ occurs at $\rightarrow$ $R^{*5} = \frac{1}{2} v_c (1-2\chi)\, b^2 N^3$

این رابطه دقیقاً شکل رابطه قبلی $R^{*5} = \frac{1}{2} v_c\, b^2 N^3$ است با این تفاوت که حجم موثر را

با یک حجم موثر $v = v_c(1-2\chi)$ عوض شده است که در آن $\chi = \frac{z\Delta\varepsilon}{kT}$

و $\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss}) - \varepsilon_{ps}$. معنای این رابطه چیست؟! اولاً اگر $\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss} > 2\varepsilon_{ps}$ باشد یعنی مونومرها

مونومرها بیشتر دوست دارند کنار هم باشند و مولکول در سیال نیز منقبض شود . ←

$$\chi = \begin{cases} < 0 & \text{حلال خوب} \rightarrow v > v_c \rightarrow \\ > 0 & \text{حلال ضعیف} \rightarrow v < v_c \rightarrow \end{cases}$$

حلال باعث باز شدن پلیمر می‌شود.

پلیمر در حلال جمع می‌شود.

همچنین هر چه دما کمتر باشد، χ بزرگتر است ← این حلال در ضعیف ($\chi > 0$)، داریم باعث بیشتر جمع شدن پلیمر می‌شود

و در حلال خوب ($\chi < 0$) داریم باعث بیشتر باز شدن پلیمر می‌شود!!

۴) دمای θ و گذار گلوله‌شدن

۵) قوانین مقیاس‌بندی