

Solutii

- 1. Solutii. Generalitati**
- 2. Tipuri de substante polimere lichide**
- 3. Lanturi reale**
- 4. Clasificarea solventilor**
- 5. Polimeri in solventi buni. Teoria Flory**
- 6. Efectele temperaturii asupra lanturilor reale**

Solutii. Generalitati

Solutie – faza omogena din punct de vedere fizic si chimic continand doua sau mai multe substante chimice diferite, numite **componenti**

Dizolvare – procesul de dispersare la nivel molecular a unei substante in alta substanta

Dizolvantul (solventul) – permite dizolvarea

Substanta dizolvata (solvitul) – se disperseaza in solvent formand solutia

Substantele care se dizolva una in alta – **miscibile**

Caz contrar - **nemiscibile**

Disociatie electrolitica – dizolvare in urma careia moleculele se descompun in ioni componenti

Electrolit – substanta disociata care permite conductia ionica

Electrolit tare (solutie de ioni) – disociere totala

Electrolit slab (amestec de ioni si molecule neutre) – disociere partiala

In functie de natura interactiilor moleculare si de conditii externe

- substante nemiscibile
- substante care se dizolva limitat sau nelimitat

Un component al solutiei trebuie sa se gaseasca intr-o cantitate suficienta ca sa imprime noi proprietati

In solutie, particulele isi pastreaza individualitatea si exista interactii intre **particulele identice** si intre **particule diferite**

Solvatare – in urma dizolvarii apare alt compus chimic (**solvat**)

Hidratare – legaturi intre particulele solvitului si moleculele de apa

Sisteme disperse – amestecuri de doua sau mai multe substante, cel putin una este dispersata in agregate moleculare, continand un numar mare de molecule.

Dimensiunea agregatelor moleculare **$d \sim (10^{-6}-10^{-4}) \text{ m}$**

Suspensie: sistem dispers solid-fluid, faza solida dispersa este in echilibru

Emulsie: amestec dispers format din lichide insolubile

Dimensiunea agregatelor moleculare **$d \sim (10^{-9}-10^{-7}) \text{ m}$**

Solutie coloidala in aer- **aerosoli** (fum, ceata)

in apa - **hidrosoli**

Tipuri de substante polimerice lichide

Solutii de polimeri – polimer dizolvat intr-un solvent

1. Solutii de polimeri intr-un solvent cu masa moleculara mica
2. Solutii de polimeri in solvent polimeric

Clasificare in functie de:

- i) **concentratia masica** $c = m_{\text{pol}}/V$ raportul dintre masa polimerului dizolvat si volumul solutiei
- ii) **fractia volumica** $\Phi = v_{\text{pol}}/V$ raportul volumului ocupat de polimer in solutie si volumul solutiei

Polimeri flexibili in solutie

Densitatea polimerului $\rho = m_{pol}/v_{pol} = m_{mon}/v_{mon} = M_{mon}/N_A v_{mon}$

$$\Phi = \frac{v_{pol}}{V} \frac{m_{pol}}{m_{pol}} = \frac{c}{\rho} = c \frac{v_{mon} N_A}{M_{mon}}; \quad (N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ molecule / mol})$$

M_{mon} – masa moleculara a unui monomer

Volumul tipic al unui monomer este $v_{mon} \sim 100 \text{\AA}^3$ corespunzand unui volum molar tipic de $v_{mon} N_A = 60 \text{ cm}^3$

Volumul **aparent** ocupat de un lant polimeric flexibil in solutie

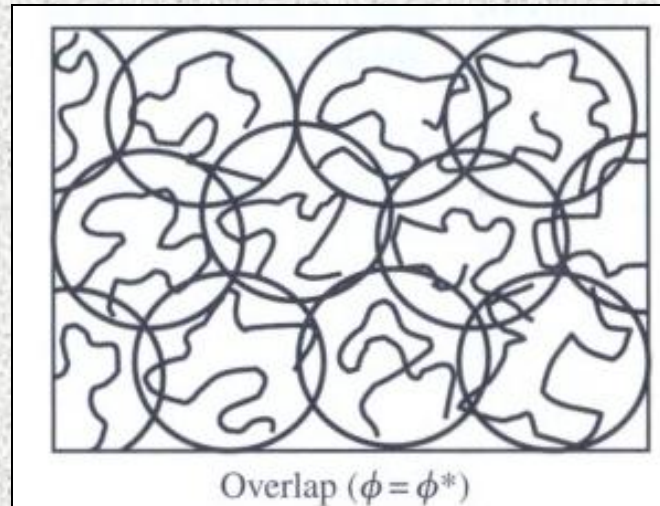
$$V_{ap} \approx R^3$$

R – dimensiunea lantului. Acest volum este cu cateva ordine de marime mai mare decat volumul lantului $v_{pol} = N v_{mon}$

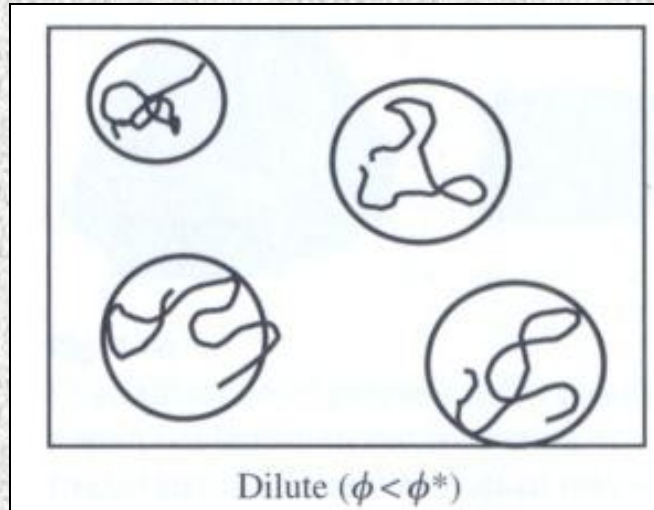
Fractia volumica **aparenta** Φ^* (sau corespunzator concentratia **aparenta** c^*) – fractia volumica a lantului

$$\Phi^* = \frac{v_{pol}}{V_{ap}} = \frac{Nv_{mon}}{V_{ap}} \quad c^* = \rho\Phi^* = \frac{\rho Nv_{mon}}{V_{ap}}$$

Daca fractia volumica a polimerului in solutie Φ este egala cu fractia volumica aparenta Φ^* volumul lanturilor umplu dens spatiul



Solutie diluata - $\Phi < \Phi^*$

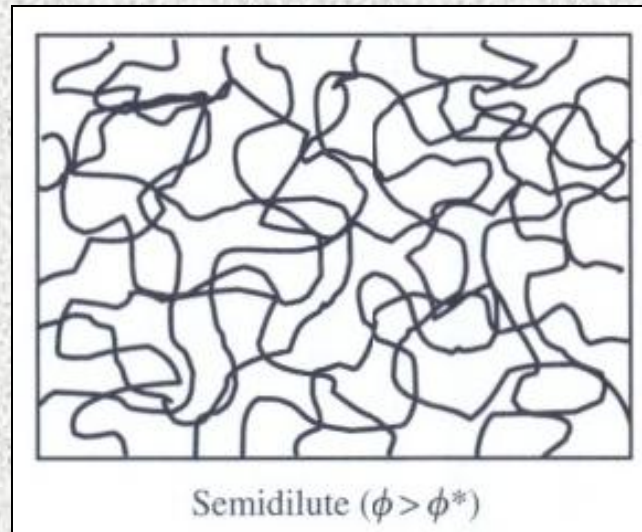


Distanța medie dintre lanțuri este mai mare decât dimensiunea lor.

Lanțurile polimerice sunt departe unul de altul; ele sunt inconjurate de solvent.

Majoritatea proprietăților sunt similare cu cele ale solventului pur cu modificări minore datorate polimerului.

Solutii semidiluate $\Phi > \Phi^*$

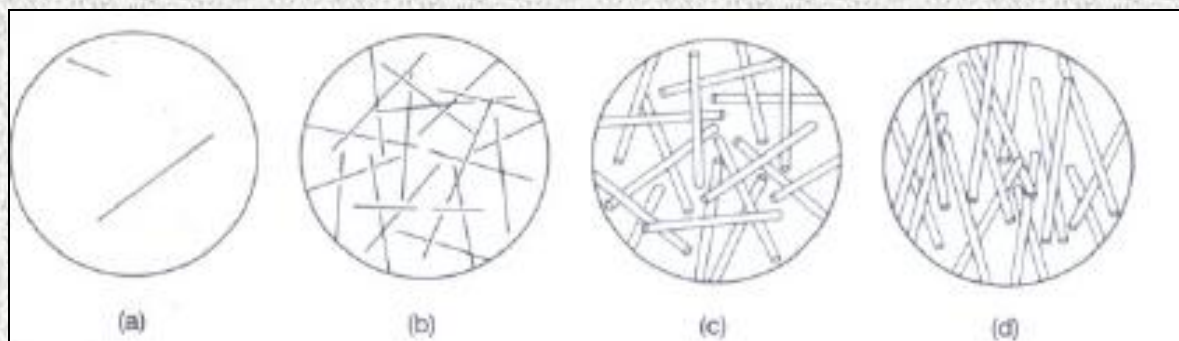


Valorile fractiilor volumice sunt foarte mici $\Phi \ll 1$
Cea mai mare parte a volumului este ocupata de solvent
Lanturile polimere se acopera (intrepatrund) si domina
proprietaile solutiei (ex.: vascozitatea) \rightarrow o mica cantitate de
polimer schimba total proprietaile

Polimeri rigizi in solutie

Lant polimeric - bagheta rigida de lungime **L** si diametrul **D**.

In functie de concentratie patru solutii diferite



(a) – **solutie diluata**

Bastonasul se poate roti liber fara influenta celorlalte lanturi liniare. Efectul interactiei poate fi dezvoltat in serie de puteri ale concentratiei.

Diametrul bastonasului rigid nu are nici un rol.

(b) - solutie semidiluata

Rotatia bastonasului este restrictionata puternic de celelalte baghete

Sunt afectate numai proprietatile dinamice.

(c) solutie izotropa concentrata

Corelatia statica devine importanta.

Interactia intre bastonase este importanta atat pentru proprietatile statice cat si pentru cele dinamice

(d) solutia concentrata de cristal lichid

Solutie cu proprietati anizotrope

Topituri de polimer – in absenta solventului, polimerii se pot gasi in stare lichida la temperaturi mai mari decat temperatura de topire sau a tranzitiei sticloase.

Au elasticitate la timpi mici dar curg ca lichidele (cu o vascozitate mare) la timpi mari.

Proprietati vascoelastice – proprietati mecanice dependente de timp

Lanturi reale

Efectul interactiilor monomer-monomer asupra conformatiilor polimerului este determinat de numarul de contacte monomer-monomer dintr-un lant.

Acest numar depinde de probabilitatea ca un monomer dat sa intalneasca oricare alt monomer separat prin mai multe legaturi de acesta.

In aproximatia campului mediu aceasta probabilitate este data de fractia volumica aparenta ($v_{\text{mon}} \approx b^3$)

$$\Phi^* = \frac{N v_{\text{mon}}}{V_{\text{ap}}} \approx b^3 \frac{N}{R^3}$$

Lantul ideal \rightarrow statistica Gauss $R = bN^{1/2}$

$$\Phi^* \approx b^3 \frac{N}{(bN^{1/2})^3} \approx N^{-1/2} \ll 1$$

Numarul contactelor monomer-monomer este

$$N\Phi^* \approx N^{1/2} \gg 1$$

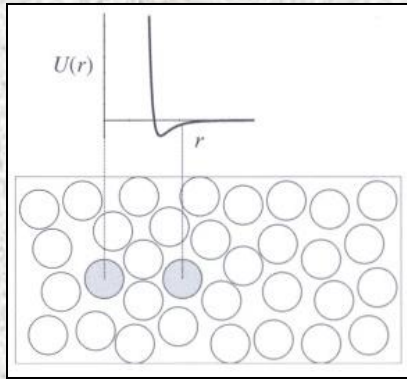
Interactia efectiva dintre o pereche de monomeri depinde de diferenta dintre interactia directa dintre un monomer cu alt monomer si cu moleculele inconjuratoare.

Interactie efectiva atractiva → energia interactiei directe monomer-monomer este joasa si probabilitatea ca cei doi monomeri sa fie in contact este mai mare decat cea ca fiecare sa fie in contact cu celelalte molecule.

Interactie efectiva repulsiva → monomerii nu sunt unul langa celalalt ci prefera sa fie inconjurati de celelalte molecule

Interactie efectiva zero → probabilitatea ca monomerii sa fie in contact este egala cu cea ca ei sa fie inconjurati de celelalte molecule. Nu exista diferenta energetica pentru contactul monomer-monomer si conformatia lantului este cea ideala

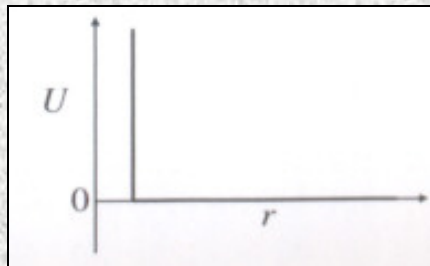
Energia $U(r)$ necesara aducerii a doi monomeri de la ∞ la distanta r unul de altul intr-un solvent (profil tipic)



Contine o bariera **short range repulsiva** miez rigid energia repulsiei sterice a doi monomeri care se intrepatrund si o **parte atractiva**

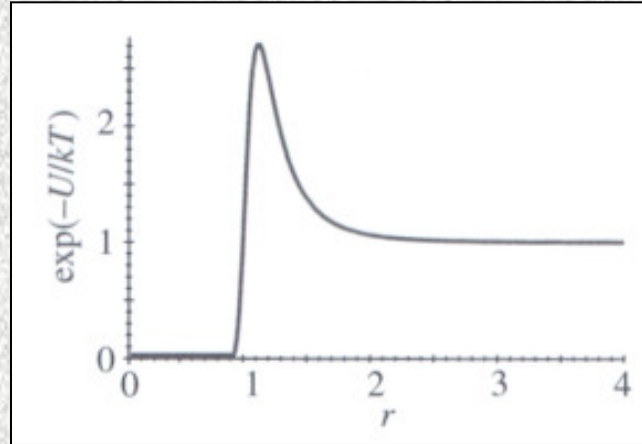
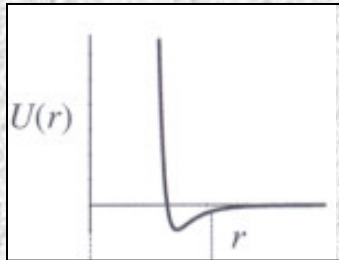
Daca un monomer “doreste” mai mult un alt monomer decat o molecula de solvent \rightarrow exista si o **parte atractiva** a acestei diferente de energie

Daca monomerii sunt identici chimic cu moleculele de solvent \rightarrow nu exista o diferenta de energie intre aceste interactii, energia va contine numai partea repulsiva. Un astfel de solvent – **atermic**



Daca un monomer “doreste” mai putin un alt monomer decat o molecula de solvent \rightarrow nu exista parte atractiva in energie ci o extra-repulsie.

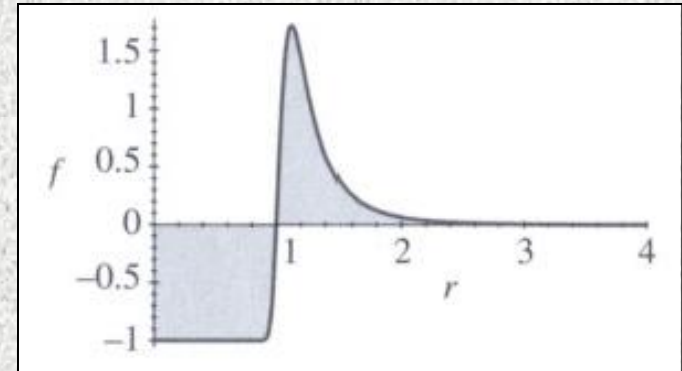
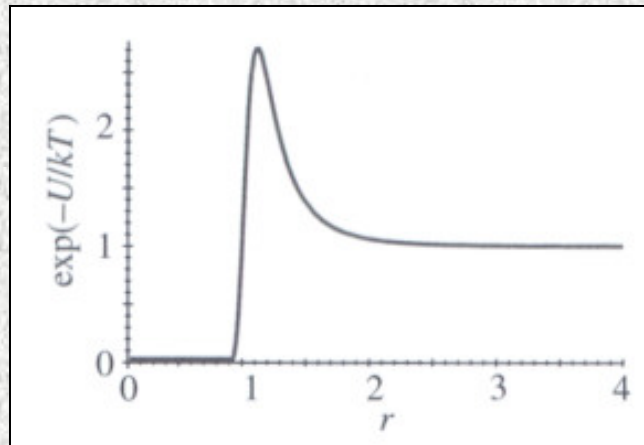
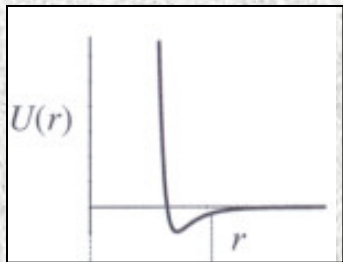
Probabilitatea de a gasi doi monomeri la distanta **r** este proportionala cu factorul Boltzmann **$\exp[-U(r)/kT]$**



Probabilitatea este zero la distante scurte corespunzand repulsiei miez rigid (este imposibil sa gasim doi monomeri “acoperiti”) si este mare in groapa atractiva (favorabil de a gasi doi monomeri la aceste distante). Factorul Boltzmann este **1** la distante mari \rightarrow nu exista interactii long-range.

Functia Mayer $f(r)$ – diferenta dintre factorul Boltzmann pentru doi monomeri aflati la distanta r si cel corespunzand cazului fara interactii (la distanta foarte mare)

$$f(r) = \exp[-U(r)/kT] - 1$$

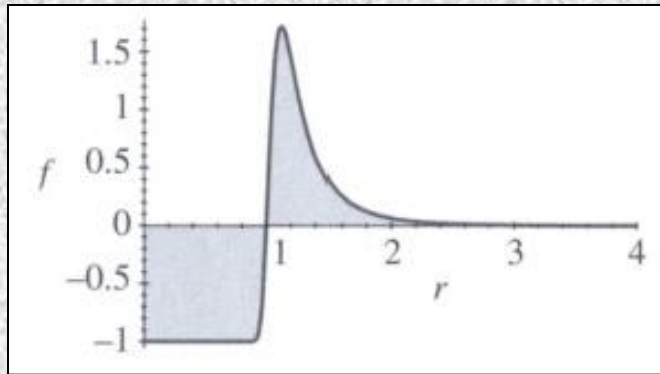


La distante mici $U(r)$ este mare (repulsia miez rigid short-range) si functia Mayer e negativa. Probabilitatea de a gasi monomeri la aceste distante este redusa fata de cazul fara interactii.

Functia Mayer este pozitiva in groapa de potential, probabilitatea de a gasi al doilea monomer este mai mare decat cazul fara interactii

Volumul exclus – **interactia neta** intre doi monomeri

$$v_{exc} = -\int f(r) d\vec{r} = \int (1 - \exp[-U(r)/kT]) d\vec{r}$$



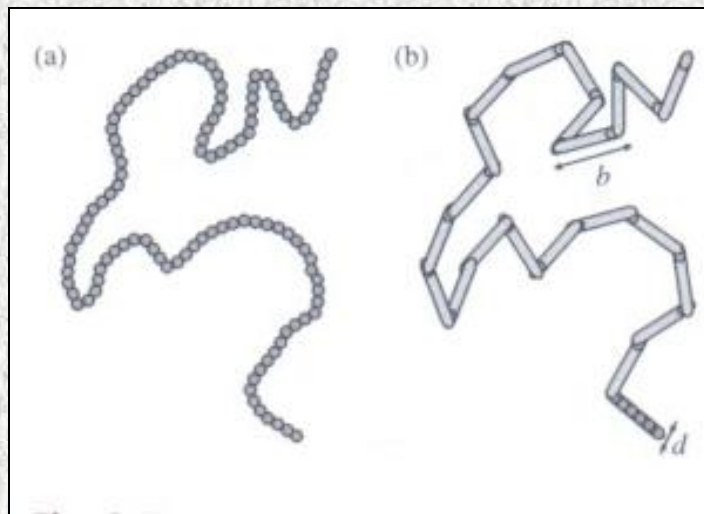
Repulsia miez rigid ($r < 1$) – contributie negativa la integrarea functiei Mayer si o contributie pozitiva la volumul exclus

Atractia efectiva intre monomeri ($r > 1$) – contributie pozitiva la integrarea functiei Mayer si o contributie negativa la volumul exclus

Repulsia si atractia impreuna – volum exclus foarte mic.

Atractie neta: $v_{exc} < 0$; **Repulsie neta:** $v_{exc} > 0$

Monomeri ne-sferici



a) lant cu monomeri simetrici (sferici) de diametru **d**

b) lant cu segmente Kuhn cilindrici puternic asimetrici
de lungime **b** si diametru **d**

Polietilena – diametru efectiv **d=5Å**

Poliester – diametru efectiv **d=8Å**

Majoritatea polimerilor flexibili – **b/d** intre **2-3**, mai mare pentru
polimeri rigizi

Interactia monomer-monomer in solutie descrisa de **volumul exclus**

La concentratii polimerice mici, partea de interactie a densitatii de energie libera poate fi scrisa ca o **serie de virial** de puteri ale densitatii numarului de monomeri **$cn=N/V=N/R^3$**

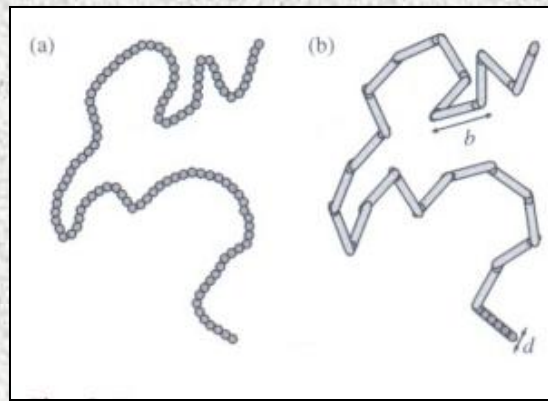
$$\frac{F_{\text{int}}}{V} = \frac{kT}{2} \left(v c_n^2 + w c_n^3 + \dots \right) \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^6} + w \frac{N^3}{R^9} + \dots \right)$$

volumul exclus

coeficientul interactiei a trei monomeri

Energia de interactie este invarianta la redefinirea monomerului

Pentru monomeri sferici atermici de diametru d : $v_s \approx d^3$ si $w_s \approx d^6$.



Lantul a – n sfere cu diametru d

Lantul b - $N = nd/b$ cilindri de lungime b si diametru d

Fiecare termen din seria de virial trebuie sa ramana neschimbat

$$v_s n^2 = v_c N^2 \Rightarrow v_c = v_s \left(\frac{n}{N} \right)^2 \approx v_s \left(\frac{b}{d} \right)^2 \approx b^2 d$$

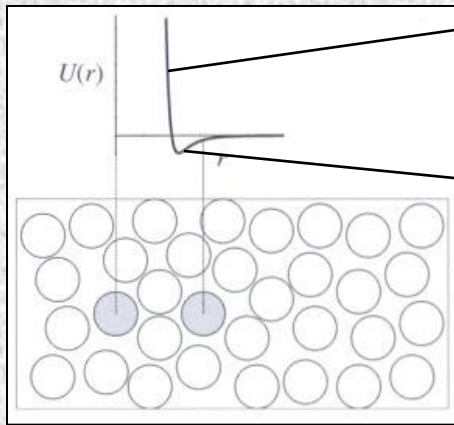
$$w_s n^3 = w_c N^3 \Rightarrow w_c = w_s \left(\frac{n}{N} \right)^3 \approx w_s \left(\frac{b}{d} \right)^3 \approx b^3 d^3$$

Volumul exclus al obiectelor asimetrice $v_c \approx b^2 d$ este mult mai mare decat volumul propriu $v_0 \approx b d^2$, deoarece $b \gg d$ ($v_c/v_0 = b/d$)

- **b/d mare** – polimeri rigizi \rightarrow volumul exclus creeaza ordinea orientationala nematica (cand monomerii rigizi vecini se apropie, interactioneaza puternic si prefera sa se orienteze paralel \rightarrow modelul Onsager)
- **b/d mic** – polimeri flexibili ($2 < b/d < 3$)

Clasificarea solventilor

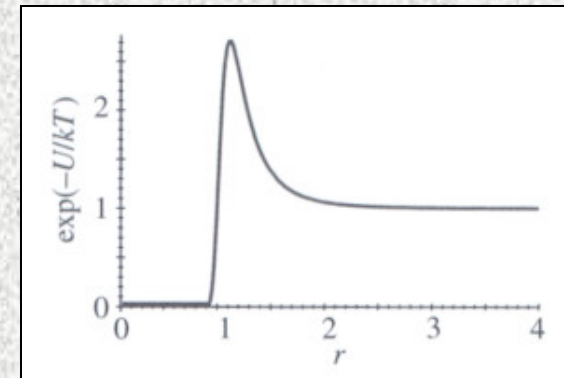
Energia $U(r)$ necesara aducerii a doi monomeri de la ∞ la distanta r unul de altul intr-un solvent.



partea repulsiva short-range

partea atractiva long-range

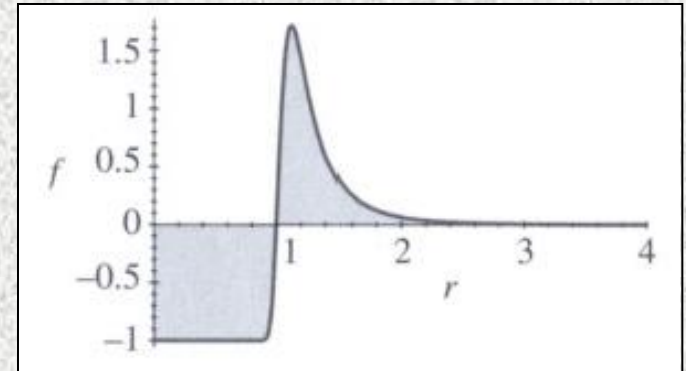
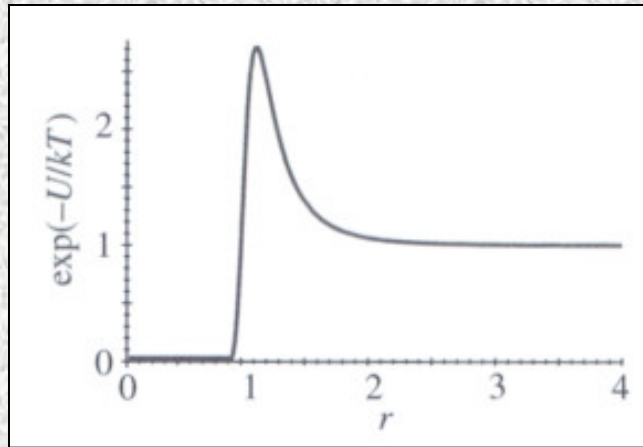
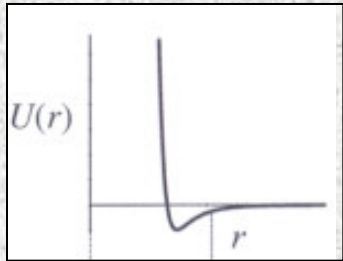
Probabilitatea de a gasi doi monomeri la distanta r este proportionala cu factorul Boltzmann $\exp[-U(r)/kT]$



Probabilitatea este zero la distante scurte si este mare in groapa atractiva. Factorul Boltzmann este **1** la distante mari \rightarrow nu exista interactii long-range.

Funcția Mayer $f(r)$

$$f(r) = \exp[-U(r)/kT] - 1$$

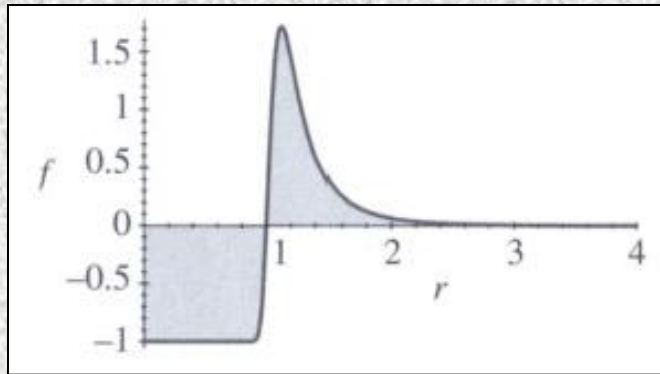


La distante mici $U(r)$ este mare (repulsia miez rigid short-range) si funcția Mayer e negativa. Probabilitatea de a găsi monomeri la aceste distante este redusă fata de cazul fara interacții.

Funcția Mayer este pozitivă in groapa de potential, probabilitatea de a găsi al doilea monomer este mai mare decat cazul fara interacții

Volumul exclus – **interactia neta** intre doi monomeri

$$v_{exc} = -\int f(r) d\vec{r} = \int (1 - \exp[-U(r)/kT]) d\vec{r}$$

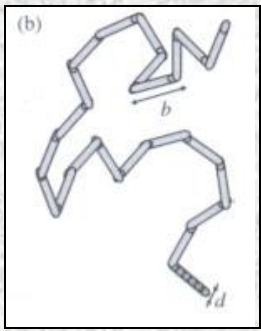


Repulsia miez rigid ($r < 1$) – contributie negativa la integrarea functiei Mayer si o contributie pozitiva la volumul exclus

Atractia efectiva intre monomeri ($r > 1$) – contributie pozitiva la integrarea functiei Mayer si o contributie negativa la volumul exclus

Repulsia si atractia impreuna – volum exclus foarte mic.

Atractie neta: $v_{exc} < 0$; **Repulsie neta:** $v_{exc} > 0$



Lant cu segmente Kuhn cilindrici puternic asimetrici de lungime **b** si diametru **d**

- **Solventi atermici** – in limita T mare, numai repulsia miez rigid contribuie la functia Mayer → volumul exclus este independent de T → solventul este atermic (ex.: polistiren in etil benzen). Monomerul nu face distinctie energetica intre alti monomeri si solvent
Volumul exclus este

$$v_{exc} = - \int f(r) d\vec{r} = \int (1 - \exp[-U(r) / kT]) d\vec{r} \approx b^2 d$$

- **Solventi buni** – atractia monomer-monomer este mai mare decat atractia monomer-solvent deoarece fortele de dispersie favorizeaza speciile identice (ex.: benzenul este solvent **bun** pentru polistiren)

Atractia neta creeaza o mica groapa atractiva $U(r) < 0 \rightarrow$ volum exclus mai mic decat valoarea atermica

$$v_{exc} = - \int f(r) d\vec{r} = \int (1 - \exp[-U(r) / kT]) d\vec{r}; \quad 0 < v_{exc} < b^2 d$$

Cu scaderea T, functia Mayer creste in groapa atractiva \rightarrow volumul exclus este redus

- **Solventi θ** – la o anumita temperatura θ , contributia atractiva la volumul exclus anuleaza contributia repulsiei de miez rigid \rightarrow anulara volumul exclus

$$v_{exc} = 0$$

Lanturile polimere au conformatii ideale la temperatura θ .

Ex. Polistiren in ciclohexan la $\theta = 34.5^\circ\text{C}$

- **Solventi saraci (slabi)** – la $T < \theta$ atractia domina interactia → probabilitate mare ca monomerii sa fie apropiati. Volumul exclus este negativ → atractie efectiva

$$v_{exc} = - \int f(r) d\vec{r} = \int (1 - \exp[-U(r)/kT]) d\vec{r}; \quad -b^2 d < v_{exc} < 0$$

Ex.: etanolul este un solvent **sarac (slab)** pentru polistiren

- **Non-solventi** – cazul limita a unui solvent sarac (slab)
In limita atractiei puternice, polimerul prefera monomerii si exclude solventul

$$v_{exc} \approx -b^2 d$$

Apa este un non-solvent pentru polistiren

In cazul functiei Mayer cu o groapa atractiva, repulsia domina la **T** mari, iar atractia domina la **T** joase.

In solventi atermici fara groapa atractiva nu exista o dependenta de temperatura a volumului exclus.

Daca atractia monomer-solvent este mai mare decat atractia monomer-monomer \rightarrow exista o bariera de potential care se adauga repulsiei miez rigid si volumul exclus $v > b^2d$ scade la valoarea corespunzatoare solventului atermic $v=b^2d$ la **T** mari.

Polimer in solvent bun. Teoria Flory

Conformatiile unui lant polimeric real intr-un solvent **atermic** sau **bun** sunt determinate de competitia intre energia de repulsie care tinde sa “imprastie” lantul si scaderea entropiei datorita deformarii

$$S(N, \vec{r}) = -\frac{3}{2} k \frac{\vec{r}^2}{Nb^2} + S(N, 0)$$

Teoria Flory → esenta acestei balante (estimeaza contributiile energetice si entropice la energia libera)

Polimer de dimensiune $R > R_0 = bN^{1/2}$.

Cei N monomeri sunt distribuiti uniform in volumul $V \approx R^3$ fara corelatii intre ei.

Probabilitatea ca un monomer sa se gaseasca in volumul exclus v al unui monomer dat este vN/R^3 .

Energia necesara excluderii din acest volum este kT (pe excludere) adica $kTvN/R^3$ pe monomer.

Pentru toti monomerii lantului, energia necesara este

$$F_{\text{int}} \approx kTv \frac{N^2}{R^3}$$

Contributia entropica la energia libera a lantului este energia libera a lantului ideal:

$$F_{ent} \approx kT \frac{R^2}{Nb^2}$$

Energia libera totala a lantului real in aproximatia Flory

$$F = F_{int} + F_{ent} \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$$

Dimensiunea optima a lantului R_F

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0 \Rightarrow kT \left(-3v \frac{N^2}{R_F^4} + 2 \frac{R_F}{Nb^2} \right) = 0 \Rightarrow R_F \approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$$

Dimensiunea unui lant real este mult mai mare decat cea a unui lant ideal cu acelasi numar de monomeri

$$\frac{R_F}{bN^{1/2}} \approx \left(\frac{v}{b^3} N^{1/2} \right)^{1/5} \gg 1$$

Daca energia de interactie a unui lant ideal ($R=R_0=bN^{1/2}$)

$$F_{\text{int}}(R_0) \approx kTv \frac{N^2}{R_0^3} \approx kTv \frac{N^{1/2}}{b^3}$$

este mai mica decat kT , lantul nu va fi elongat.

In acest caz $N^{1/2}v/b^3 < 1$ si conformatia lantului ramane ideala

Interactia volumul exclus genereaza elongatia lantului ideal cand parametrul de interactie al lantului

$$z = \left(\frac{3}{2\pi} \right) v \frac{N^{1/2}}{b^3} \approx \frac{F_{\text{int}}(R_0)}{kT} \gg 1$$

Numai atunci, relatia $R_F \approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$ ramane corecta

Teoria Flory este in buna concordanta atat cu rezultatele experimentale cat si cu teoriile complete (grupuri de renormare, simulari numerice)

Succesul teoriei provine insa dintr-o anulare a erorilor!

1. Corelatia intre monomerii de-a lungul lantului este omisa →
energia de repulsie este supraestimata

Numarul de contacte intre monomeri pe lant este estimat:

$$b^3 N^2 / R^3 \approx N^{1/5}.$$

Simulari numerice → numarul de contacte **nu** creste cu **N**

2. Este presupusa entropia conformatiei lantului ideal →
energia elastica este de asemenea supraestimata

Conformatiile lantului real sunt calitativ diferite.

Teoria Flory folositoare → este simpla si furnizeaza un raspuns
rezonabil.

Teoria Flory – lege putere universală a dependenței dimensiunii polimerului **R** de numărul de monomeri **N**

$$R \propto N^{\nu}$$

Calitatea solventului, reflectată în volumul exclus **v**, intervine numai în factorul numeric și nu schimbă exponentul de scală **v=3/5**

Pentru un polimer ideal liniar **v=1/2**

Teorii sofisticate: **v=0,588**

Efectele temperaturii asupra lanturilor reale

Metoda scalarii aplicata interactiei volumului exclus

Ideea: **blob termic** de dimensiune ξ_T

Distante $< \xi_T$ - interactiile volumului exclus $< kT \rightarrow$ conformatiile sectiunilor mici de lant sunt ideale

Blobul termic contine g_T monomeri in conformatie ideala (mersul aleatoriu)

$$\xi_T \approx b g_T^{1/2}$$

Egaland energia de interactie a volumului exclus pentru un singur blob cu energia termica (discutam cazurile unui solvent bun ($v>0$) si al unui solvent sarac ($v<0$) si de aceea folosim $|v|$)

$$kT |v| \frac{g_T^2}{\xi_T^3} \approx kT$$

Din cele doua ecuatii

$$g_T \approx \frac{b^6}{v^2}; \quad \xi_T \approx \frac{b^4}{|v|}$$

Solvent θ : $v_{\text{exc}} = 0$ si $\xi_T \rightarrow \infty$

Solvent sarac si non-solvent $\rightarrow v_{\text{exc}} = b^3$ si $\xi_T = b$

Solvent bun si solvent sarac $\rightarrow b < \xi_T < \infty$

Dependenta de temperatura a volumului exclus

Doua contributii importante ale functiei Mayer in calculul volumului exclus

$$v_{exc} = - \int f(r) d\vec{r} = \int (1 - \exp[-U(r) / kT]) d\vec{r}$$

i) repulsia miez-rigid cand doi monomeri se intrepatrund ($r < b$)
energia de interactie este enorma $U(r) \gg kT$
functia Mayer devine

$$f(r) = \exp[-U(r) / kT] - 1 \cong -1$$

ii) pentru $r > b \rightarrow |U(r)| < kT$ functia Mayer devine

$$f(r) = \exp[-U(r) / kT] - 1 \cong - \frac{U(r)}{kT}$$

Volumul exclus:

$$v_{exc} = -4\pi \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr \approx 4\pi \int_0^b r^2 dr + \frac{4\pi}{kT} \int_b^{\infty} U(r) r^2 dr \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) b^3$$

Contributia repulsiei de miez rigid (de ordinul volumului unui monomer b^3)

Contine dependenta de temperatura cu θ temperatura efectiva

$$\theta \approx -\frac{1}{b^3 k} \int_b^{\infty} U(r) r^2 dr$$

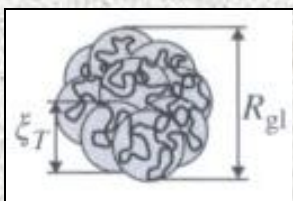
Deoarece $U(r) < 0$ (groapa atractiva) $\rightarrow \theta > 0$

Dependenta aproximativa de temperatura a volumului exclus

$$v_{exc} \approx \frac{T - \theta}{T} b^3$$

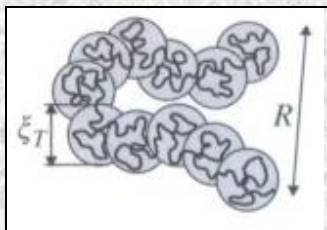
i) $T < \theta \rightarrow v_{exc} < 0 \rightarrow$ atractie neta intre monomeri (solvent sarac)

Pentru $T \ll \theta \rightarrow$ lantul colapseaza intr-o globula uscata
impachetare densa a bloburilor termice
excluzand solventul ($v_{exc} \approx -b^3$) la $\theta - T \approx T$



ii) $T = \theta \rightarrow v_{exc} = 0 \rightarrow$ lantul adopta o conformatie ideala
 \rightarrow solventul θ

iii) $T > \theta \rightarrow v_{exc} > 0 \rightarrow$ lantul se extinde; solvent bun
Pentru $T \gg \theta \rightarrow$ volumul exclus independent de temperatura
 \rightarrow solvent atermic



Rezultate – lanturi reale

Lanturi reale – interactii intre monomeri

i) Atractia = repulsia (solvent θ) $\rightarrow v_{\text{exc}} = 0$ – conformatia ideala

$$R_0 = bN^{1/2}$$

ii) Atractia < repulsia (solvent bun) $\rightarrow v_{\text{exc}} > 0$ ($T > \theta$)
lantul se extinde $R_F > R_0$

$$R_F \approx b \left(\frac{v}{b^3} \right)^{0.18} N^{0.588}$$

iii) Interactia monomer-solvent = interactia atractiva
monomer-monomer
repulsia miez rigid intre monomeri
volumul exclus independent de temperatura $v \approx b^3$
solvent atermic

$$R_F \approx bN^{0.588}$$

iv) Atractia > repulsia $\rightarrow v_{exc} < 0$ ($T < \theta$) solvent sarac
conformatie globulara – impachetare densa a bloburilor termice
dimensiunea unei globule < dimensiunea ideala

$$R_{gl} \approx v^{1/3} b^2 N^{1/3}$$

Lant intr-un solvent sarac colapseaza intr-o globula cu solvent
Majoritatea lanturilor precipiteaza din solutie
Un numar mic de lanturi raman in faza bogata in solvent

$T \ll \theta$ atractia domina complet si $v_{\text{exc}} \approx -b^3$ (non-solvent)
Lant individual va colapsa total

$$R \approx bN^{1/3}$$

Majoritatea lanturilor precipiteaza din solutie intr-o topitura excluzand solventul si lanturile adopta conformatii ideale pentru maximizarea entropiei.

Rezultatele pentru solventii **buni** si **saraci** se aplica numai lanturilor suficient de lungi. Cele cu grad de polimerizare mai mic decat numarul de monomeri dintr-un blob raman ideale.

Ideea de baza a scalarii: in interiorul blobului (lungimi de scala mici) nu exista energie pentru alterarea conformatiei. Pe lungimi de scala mai mari, energia devine mai mare decat kT si conformatia lantului este alterata.

Variatia volumului exclus cu temperatura in vecinatatea temperaturii θ

$$v_{exc} \approx b^3 \left(\frac{T - \theta}{T} \right)$$

Pentru solventii buni $T \gg \theta$ si pentru ei temperatura θ nu exista deoarece ei cristalizeaza la temperaturi mai mari.

Similar, solventii θ nu pot fi incalziti la temperaturi mult mai mari decat θ pentru a atinge limita atermica, deoarece solventul va fierbe la o temperatura mai scazuta.