

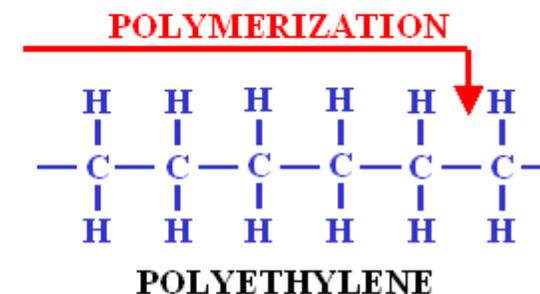
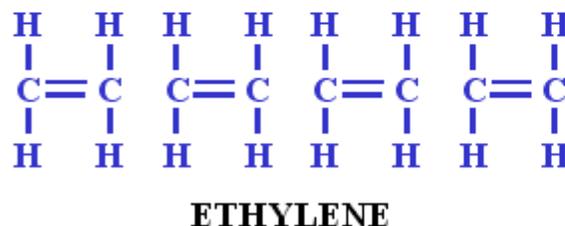
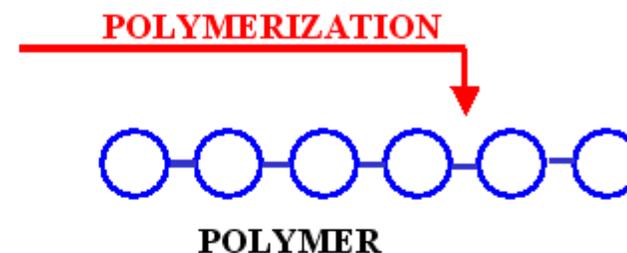
Краткое содержание предыдущих серий

А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.

Что такое полимеры?

1. Прочно соединены.
2. $N \gg 1$.
3. Имеют гибкость.



Мономер – из чего можно сделать полимер.

Мономерное звено – часть полимера.

Конформация – конкретная реализация расположения звеньев в пространстве.

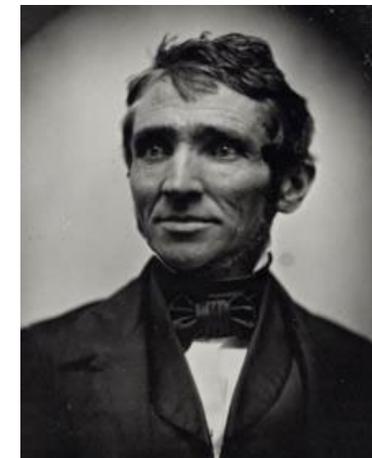
Большинство свойств полимеров универсальны и не зависят от модели или хим. структуры звена.
Полимеры «бедны энтропией» и поэтому обладают «богатой физикой».

Основная характеристика – количество звеньев в цепи, основная модель – идеальная полимерная цепь.

Исторический экскурс

1844: Чарльз Гудьер и вулканизация каучука

Проблема: изделия из натурального латекса были липкие и непрочные. После «сшивания» полимер превратился в **резину**, прочный и удобный материал, в южной америке началась «каучуковая лихорадка».

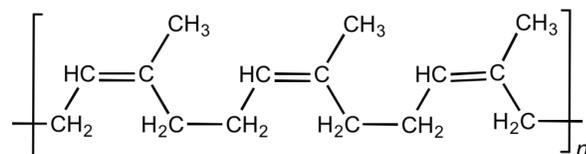


Charles Goodyear
(1800 –1860)

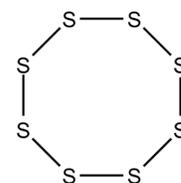


United States Patent 2498(1844)

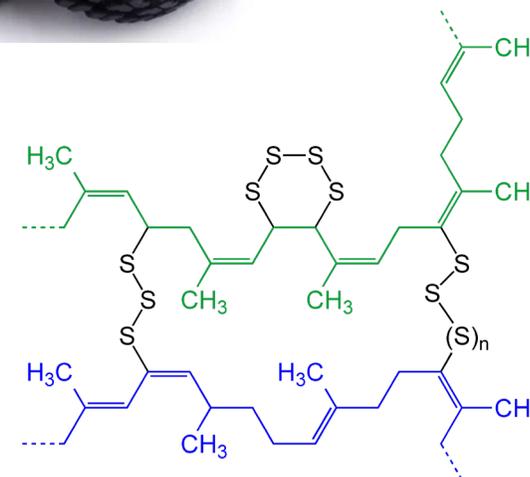
Не путать:
Resin – смола
Rubber – резина

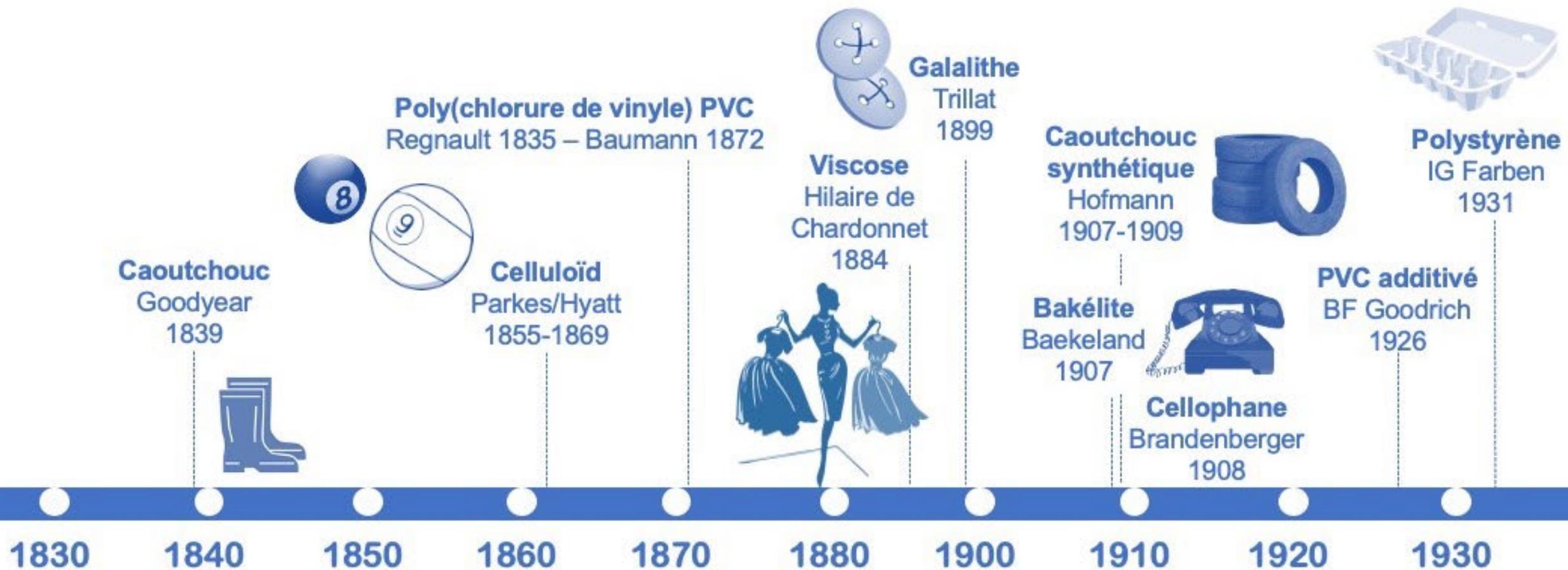


+



=





Первые 100 лет полимеры применялись без малейшего понимания строения молекул и сущности происходящих явлений.

1920: Герман Штаудингер и открытие макромолекул

Фактически науке о полимерах всего 100 лет!

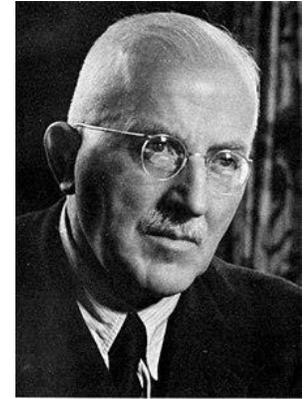
В 1920-1922 годах Штаудингер:

- Доказал, что полимеры представляют очень большие молекул, атомы которых связаны между собой ковалентными связями.
- Ввёл в науку понятие **макромолекула**.
- Выдвинул теорию цепного строения макромолекул, которую в дальнейшем дополнил понятиями разветвленной макромолекулы и трёхмерной полимерной сетки.
- Показал связь между **молекулярной массой** полимера и **вязкостью** его раствора, что позволило создать **вискозиметрический метод** определения молекулярной массы.

Признание факта существования очень длинных молекул далось с трудом. Генрих Виланд, лауреат Нобелевской премии по химии 1927-го года, писал Штаудингеру:

«Дорогой коллега, откажитесь от идеи больших молекул, органические молекулы с молекулярной массой больше 5000 не существуют. Очистите свои продукты и резины, и они начнут кристаллизоваться, показав тем самым свой малый молекулярный вес»

Исторически полимеры были уделом химиков. Физиков в то время больше интересовала квантовая теория, радиоактивность и деление урана.



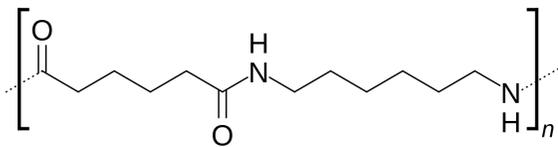
Hermann Staudinger
(1981 -1965)

Nobel Prize in Chemistry (1953)

125. H. Staudinger: Über Polymerisation.
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]
(Eingegangen am 13. März 1920.)

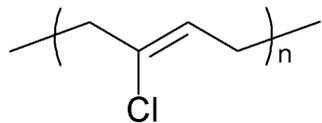
Vor einiger Zeit hat G. Schroeter¹⁾ interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde²⁾; denn diese polymeren Ketene unterscheiden sich nach den Schroeterschen Untersuchungen in wesentlichen Punkten von Cyclobutan-Derivaten, die durch Synthese aus Aceton-dicarbonester-Derivaten zugänglich sind.

1930-е: Уоллес Карозерс, США



Нейлон 6,6 (1935)

Nylon = New York + London



Неопрен (1930)



Wallace Carothers (1896 -1837)

окончил жизнь самоубийством в расцвете карьеры в 40 лет



Основана в 1802 году как предприятие по производству пороха, занималась химическим оружием, обогащением урана. Одновременно создатель наиболее высокотехнологичных полимерных материалов: **неопрен, нейлон, тефлон, кевлар, лайкра.**

А в это время в Советском союзе..



**Василий Владимирович Коршак
(1908-1988)**

В 1938 организовал первую в СССР лабораторию ВМС в ИОХ АН



**Валентин Алексеевич Каргин
(1907-1969)**

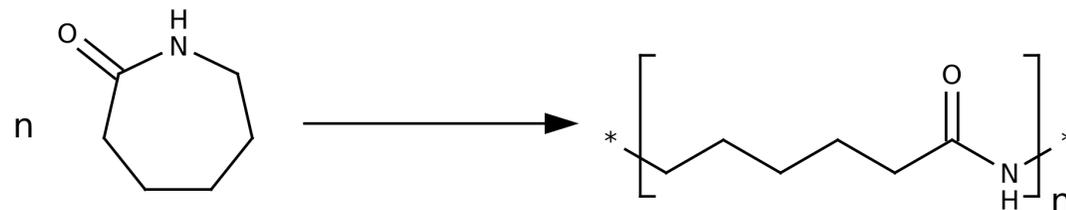
В 1955 создал кафедру ВМС на химическом факультете МГУ

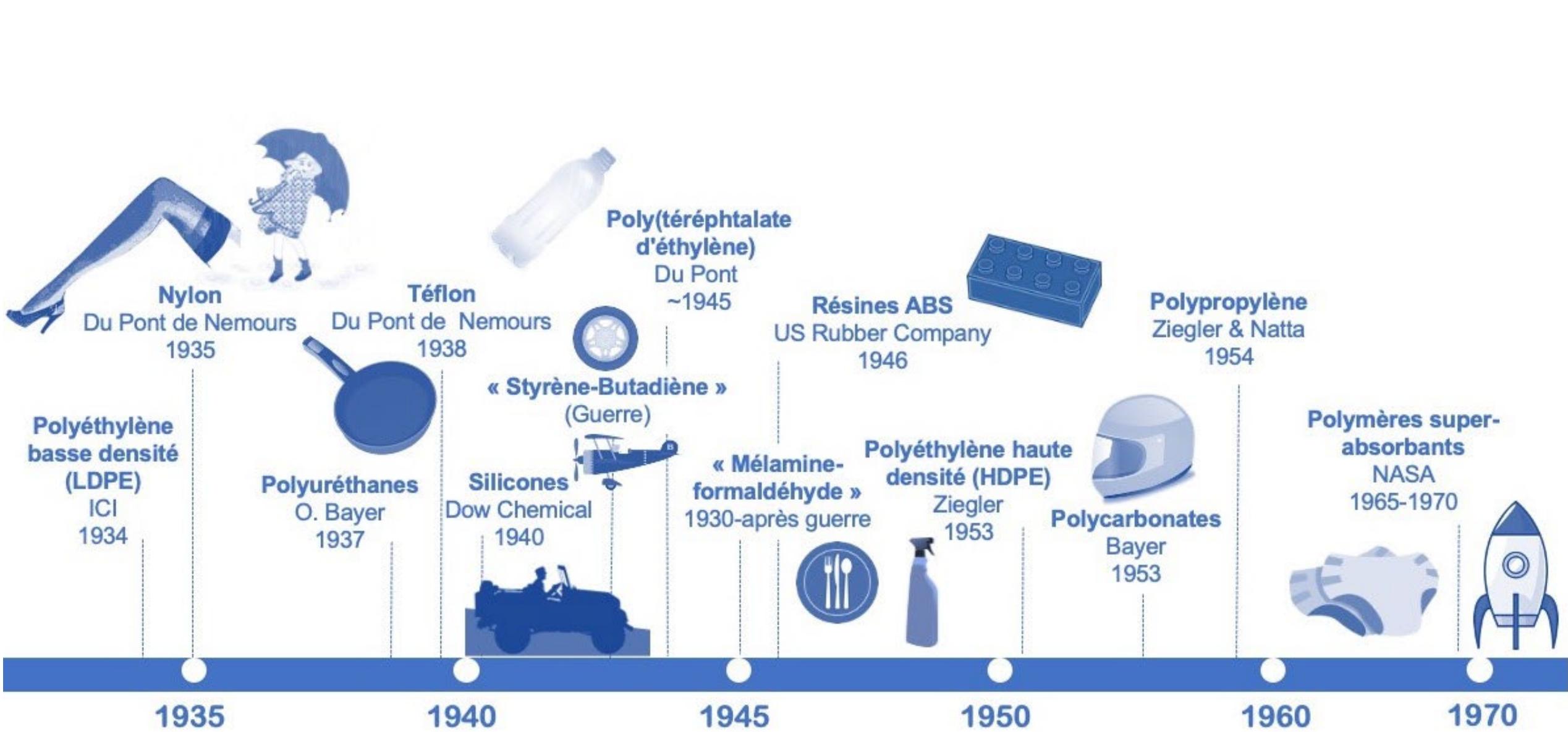


**Александр Николаевич Несмеянов
(1899-1980)**

Ректор МГУ, Президент РАН, основатель ИНЭОС (1954)

Капрон вместо нейлона
1942





Пол Флори

Основатель статистической физики полимеров

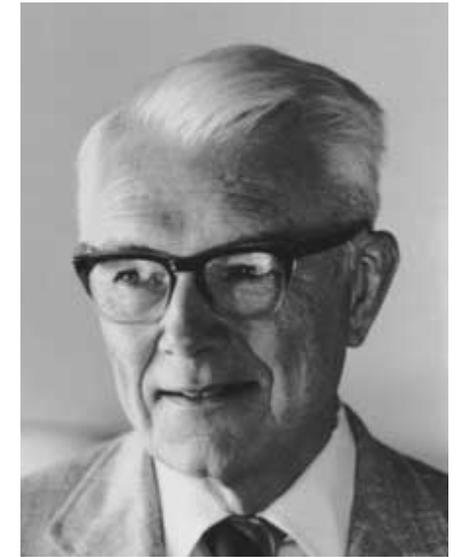
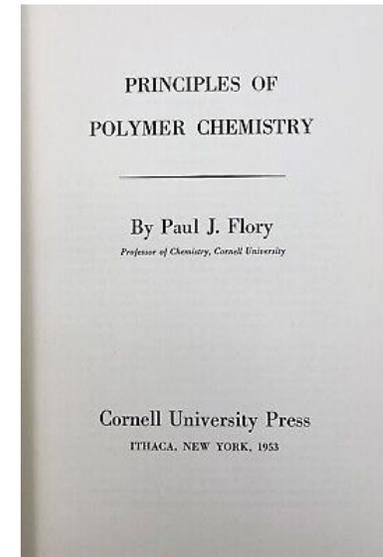
Автор первого учебника: Flory, Paul. (1953) *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca. N.Y.: Cornell University Press.

Начал работать в компании Дюпон под руководством Карозерса.

- Вывел распределение по длинам молекул при поликонденсации.
- Вывел распределение по длинам при полимеризации с передачей цепи.
- Теорию гелеобразования.
- Набухания и упругости полимерных сеток.
- Фазового расслоения в полимерах (теория Флори-Хаггинса).
- Тета-температура, объемные взаимодействия и т.д.

Большая часть этого курса основана на его заделе.

Именем Флори названы: Flory convention, Flory–Fox equation, Flory–Huggins solution theory, Flory–Rehner equation, Flory–Schulz distribution, Flory-Stockmayer Theory



**Paul John Flory
(1910 -1985)**

Нобелевская премия по химии (1974)
«за фундаментальные достижения в области теории и практики физической химии макромолекул»

Де Жен

Ученый энциклопедист, «Ньютон нашего времени»

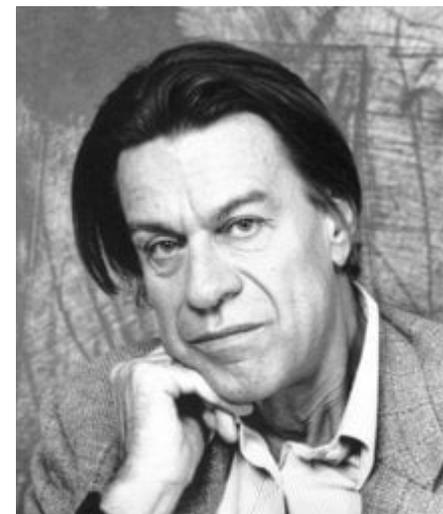
Переведены на русский язык:

де Жен П.-Ж. Сверхпроводимость металлов и сплавов.—М.: Мир, 1968.

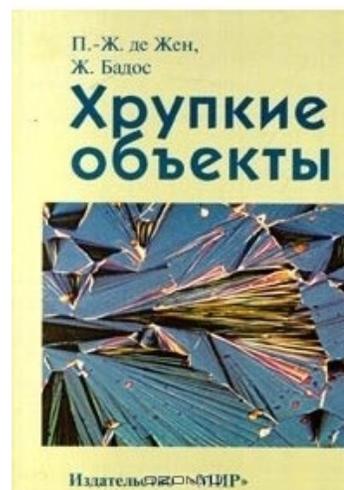
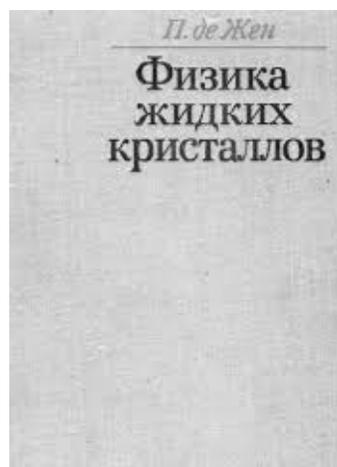
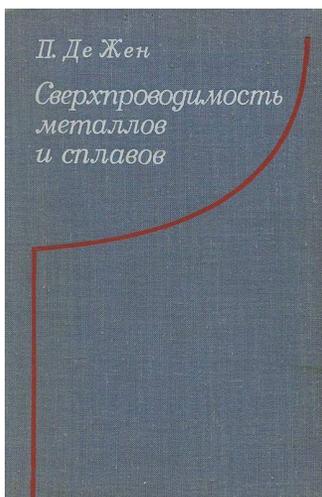
де Жен П.-Ж. Физика жидких кристаллов.—М.: Мир, 1977.

де Жен П.-Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров.—М.: Мир, 1982.

де Жен П.-Ж. Хрупкие объекты.—М.: Мир, 2000.



Pierre-Gilles de Gennes
(1932 -2007)



1991—Нобелевская премия по физике
«За обнаружение того, что методы, развитые для изучения явлений упорядоченности в простых системах, могут быть обобщены на более сложные формы материи, в частности *жидкие кристаллы* и *полимеры*.»

А в это время в Советском союзе..



**Илья Михайлович Лифшиц
(1917-1982)**

Ученик Ландау, родной брат Е.М.Лифшица.
Создатель современной электронной теории металлов, динамической теории твердого тела, квантовой диффузии. С 1970-х годов начал активно работать в физике полимеров. Ввел понятие конформационной энтропии («энтропия Лифшица»), «линейной памяти», разработал теорию перехода клубок-глобула.

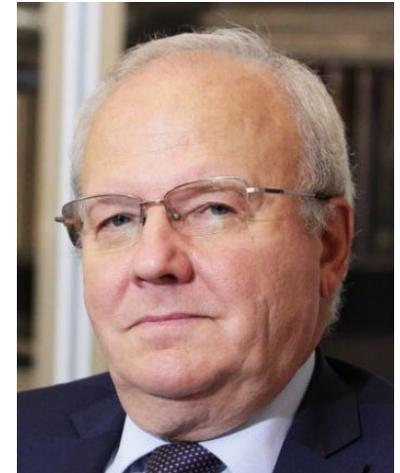
В 1989 году была создана лаборатория физики полимеров, в 1993 году создана кафедра физики полимеров и кристаллов.



Игорь Яковлевич Ерухимович



Александр Юльевич Гросберг

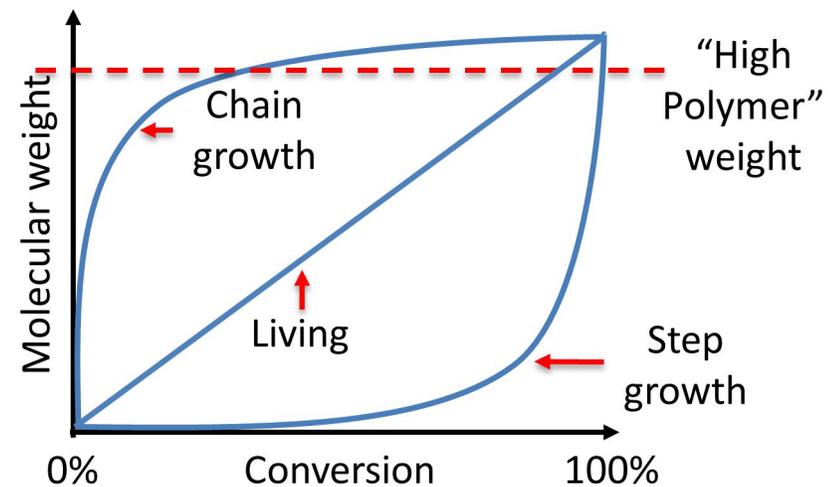
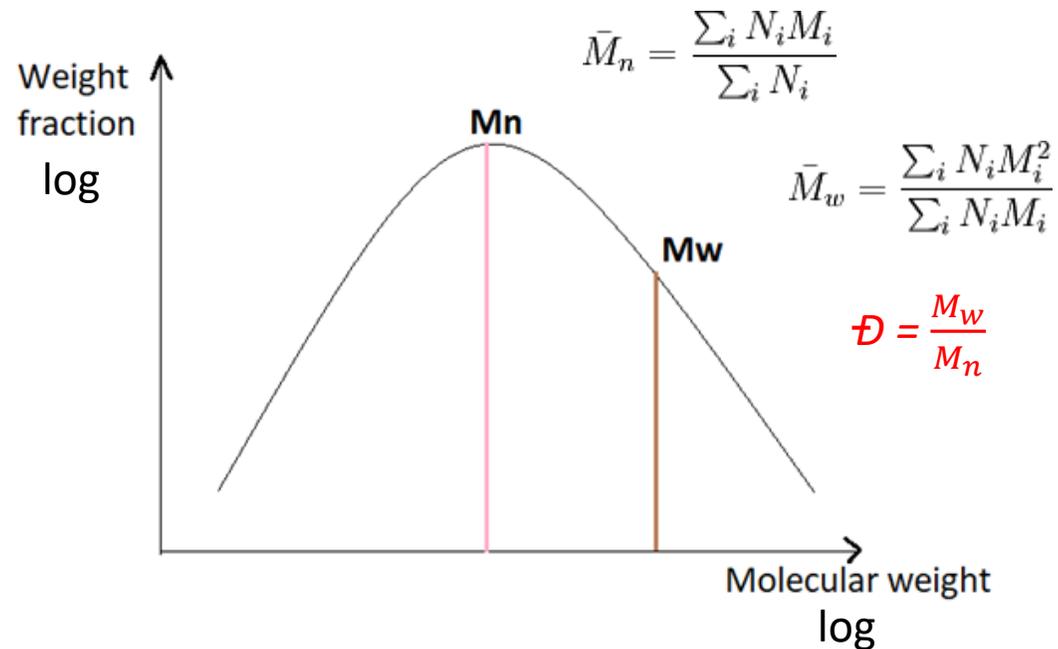
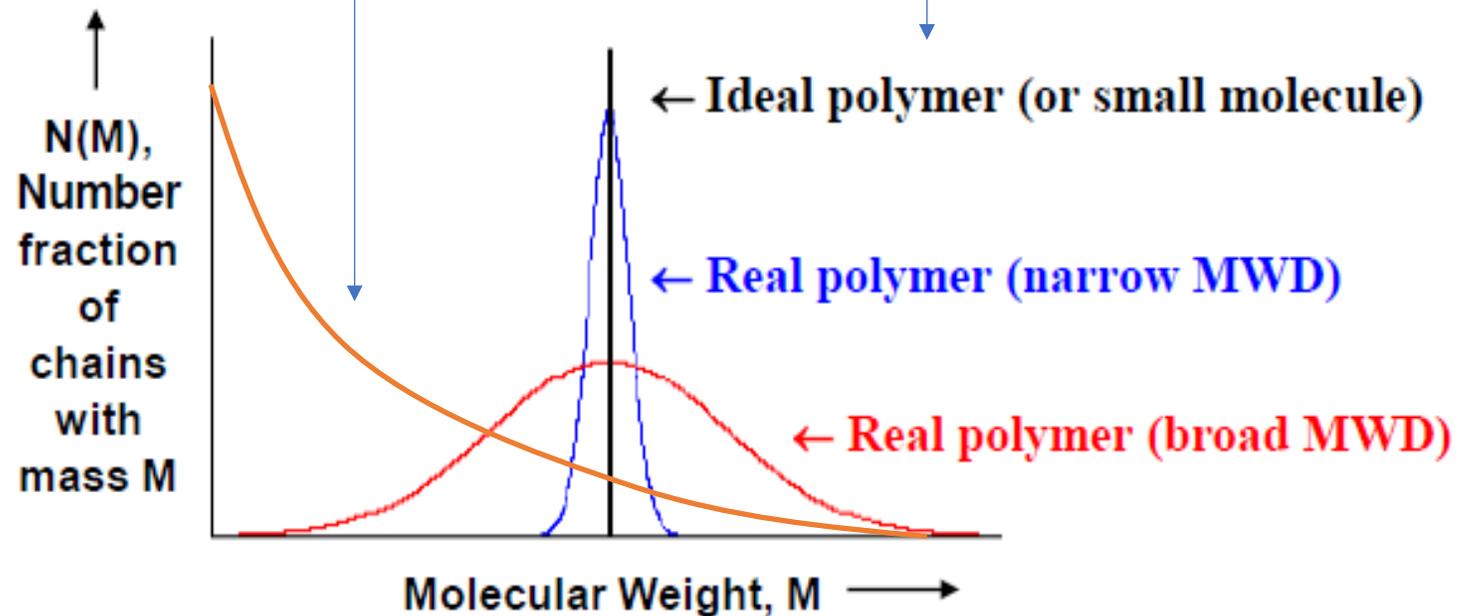


Алексей Рэмович Хохлов

Молекулярно-массовое распределение:

Обычная полимеризация
(радикальная или поликонденсаци)

Контролируемая полимеризация (CRP)



Как оценить или измерить длину полимерной цепи?

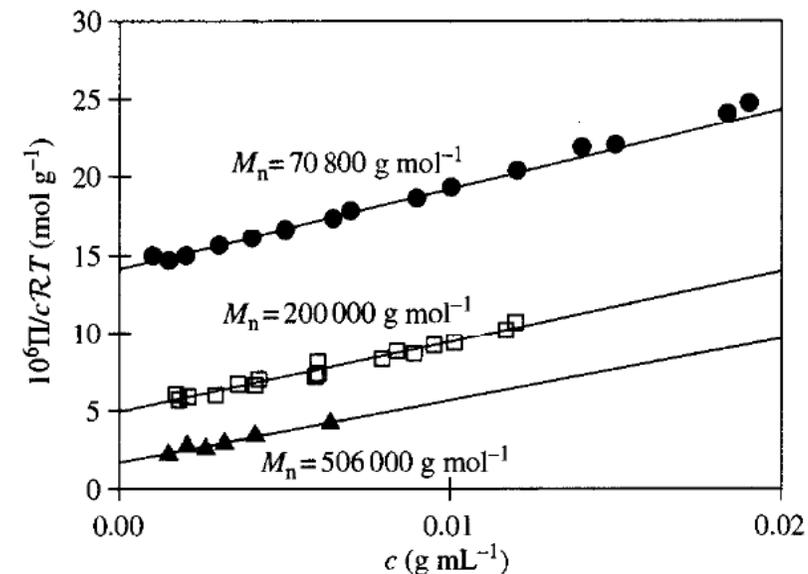
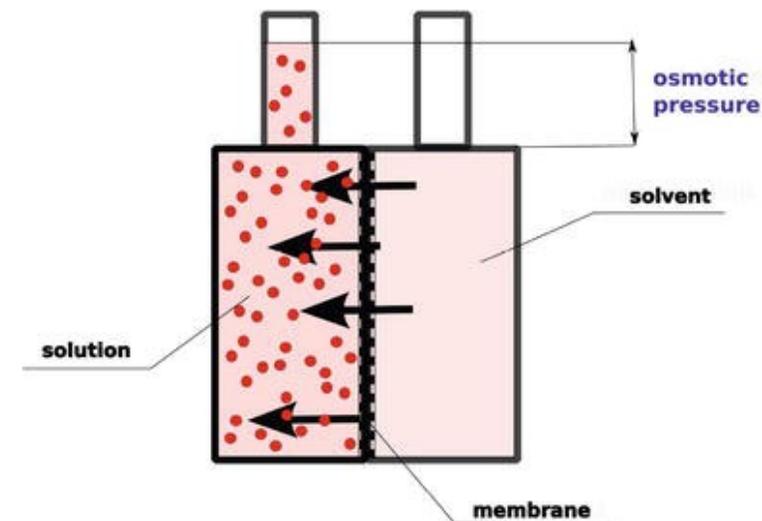
- По вязкости
- По осмотическому давлению
- С помощью гель-проникающего хроматографа
- Концентрация концевых групп (ИК или ЯМР)

Осмотическое давление (обозначается π) — избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной

Формула Вант-Гоффа для низкомолекулярных веществ: $\pi = cRT$, где c — концентрация отделенного вещества.

Для полимера: $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n}$ - для разбавленных растворов

для не очень разбавленных нужно учитывать форму клубка и взаимодействия: $\pi = c \frac{RT}{M_n} + \beta c^2 + \dots$



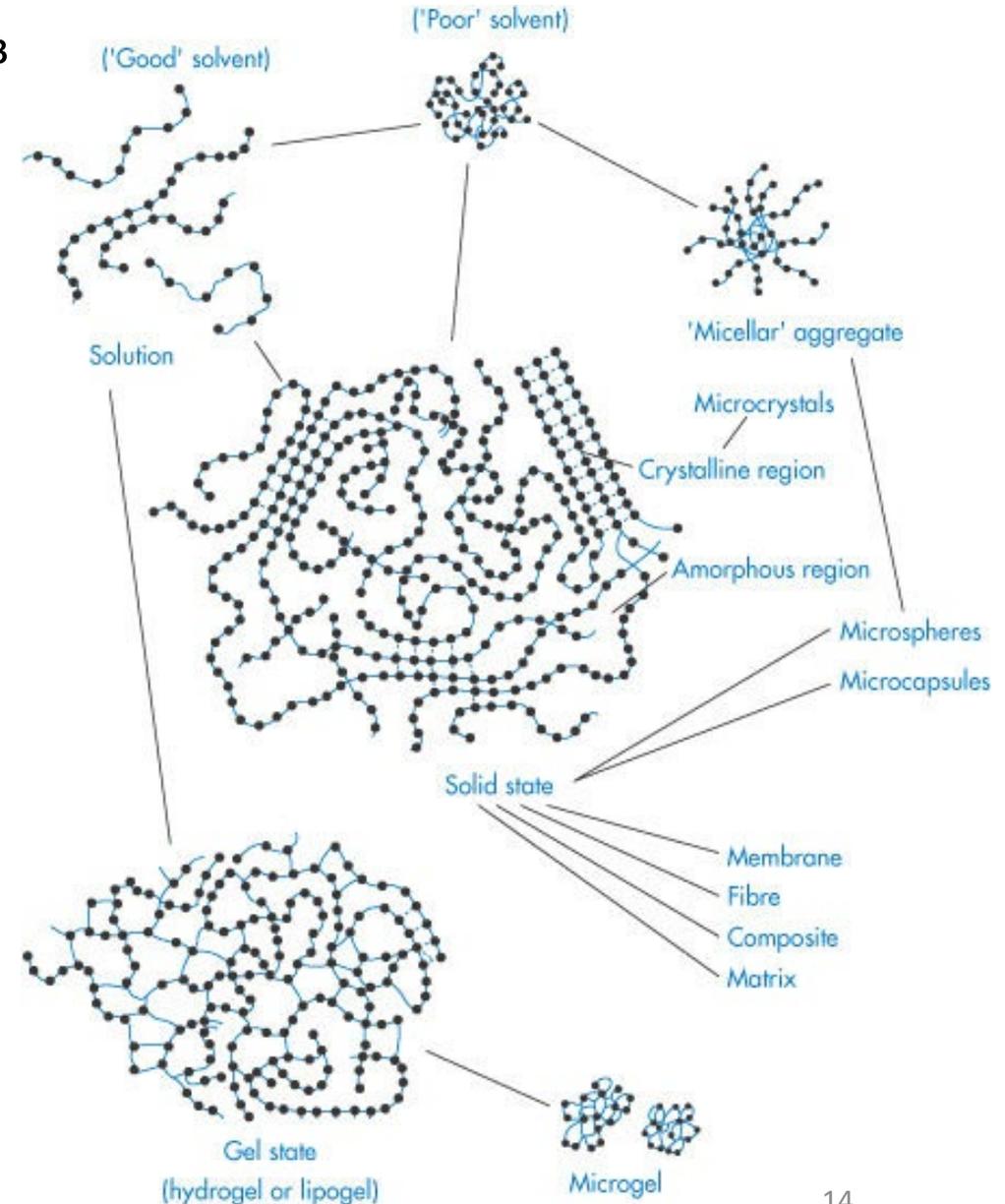
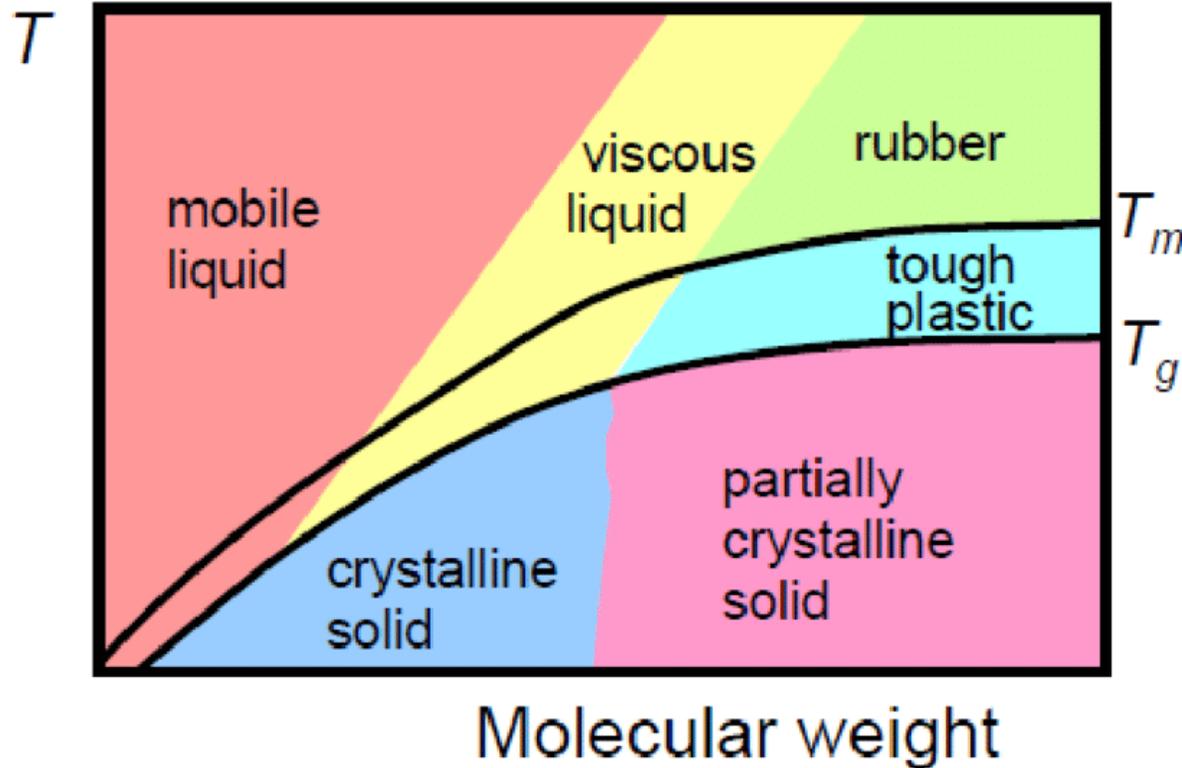
Пересечение с осью ординат молекулярная масса, угол наклона – второй вириальный коэффициент.

Агрегатные состояния

По концентрации: разбавленный, полуразбавленный, расплав

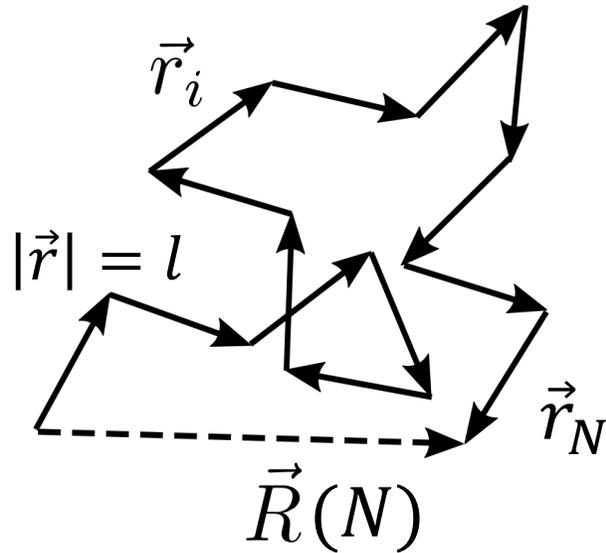
По подвижности: стекло, упругое, вязкоупругое, жидкость

По порядку: частично-кристаллическое, ЖК, аморфное

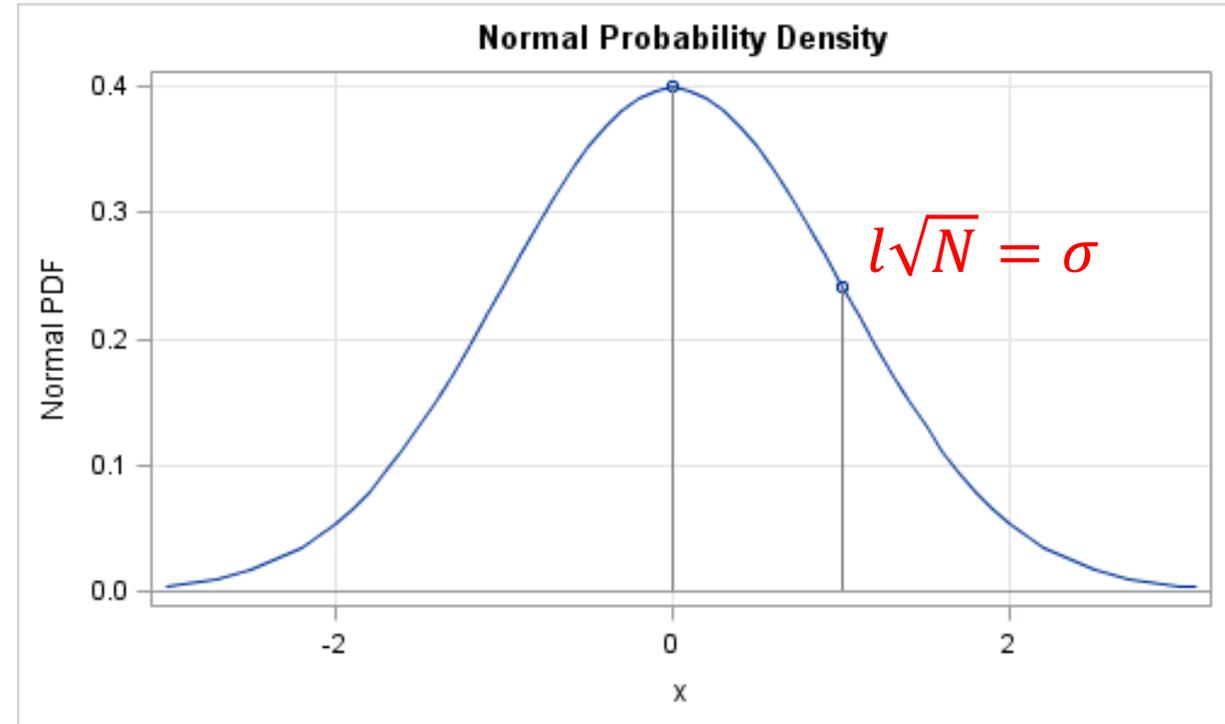


Что такое идеальная = гауссова цепь?

- Нет взаимодействия между отстоящими вдоль по цепи звеньями.
- Полная аналогия с траекторией Броуновской частицы.



$$\langle \vec{R} \rangle = 0$$
$$\langle R^2 \rangle = l^2 N \sim N$$



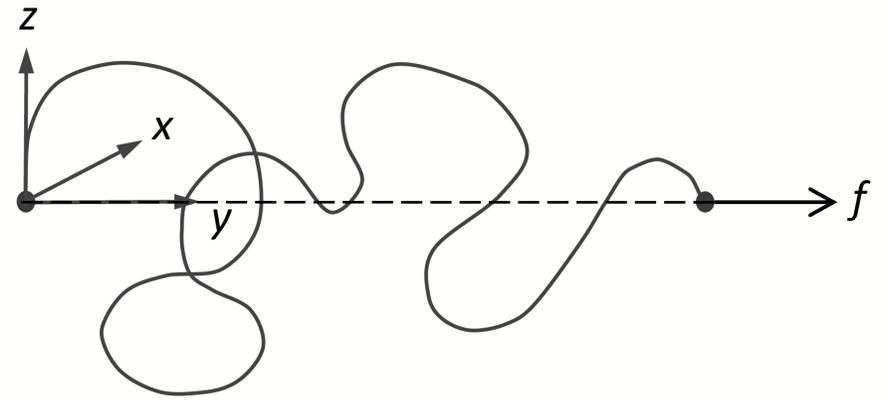
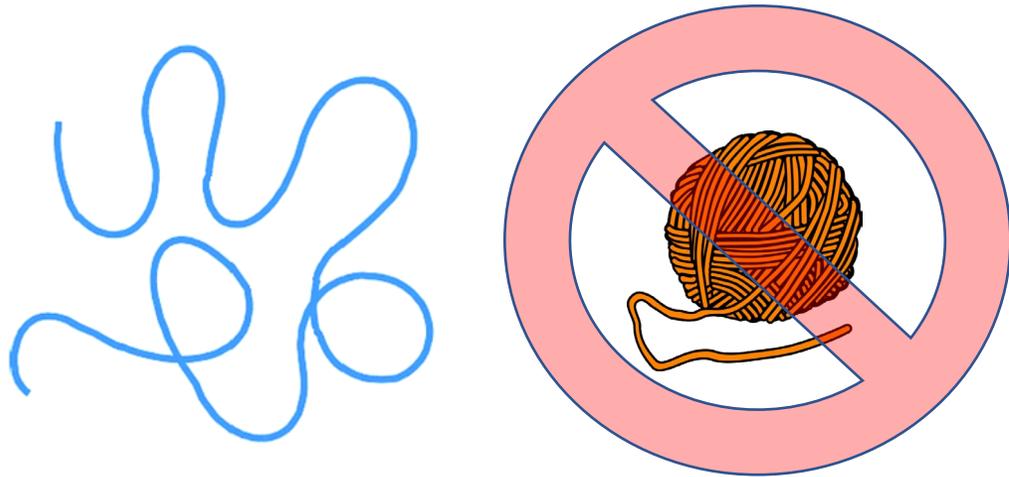
$$P(N, R) = \left(\frac{2\pi N l^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2} \right)$$

Энтропия, энергия, упругость.

Идеальная цепь не зависит от температуры и взаимодействий.

Все конформации равновероятны. Но «скомканных» намного больше, поэтому в среднем цепочка

«**клубок**» = $coil$



Плотность состояний:

$$P(N, R) = \left(\frac{2\pi R_0^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left[-\frac{3R^2}{2R_0^2}\right]$$

Свободная энергия:

$$F(N, R) = \text{const.} - kT \cdot \ln(\Omega) \approx \frac{3kTR^2}{2R_0^2}$$

Сила:

$$f = \frac{\partial F(N, R)}{\partial R} = -kT \frac{\partial \ln P(\Omega)}{\partial R} = -\frac{3kTR}{R_0^2}$$

Полимерные клубки очень чувствительны к внешним воздействиям. Упругость растет с ростом температуры.

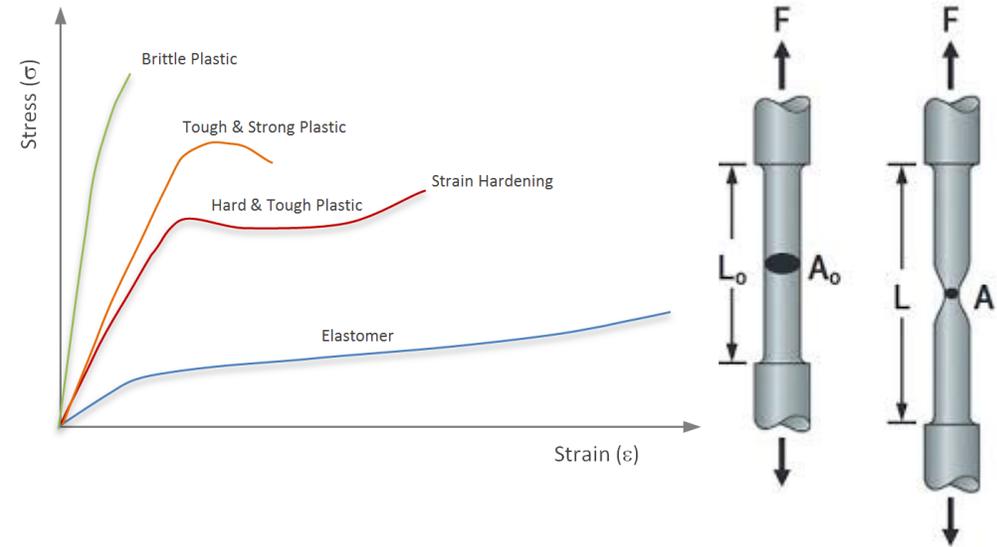
Резина, кривая напряжение-деформация

$$\sigma = -\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

ν – число субцепей \approx число сшивок в единице объема

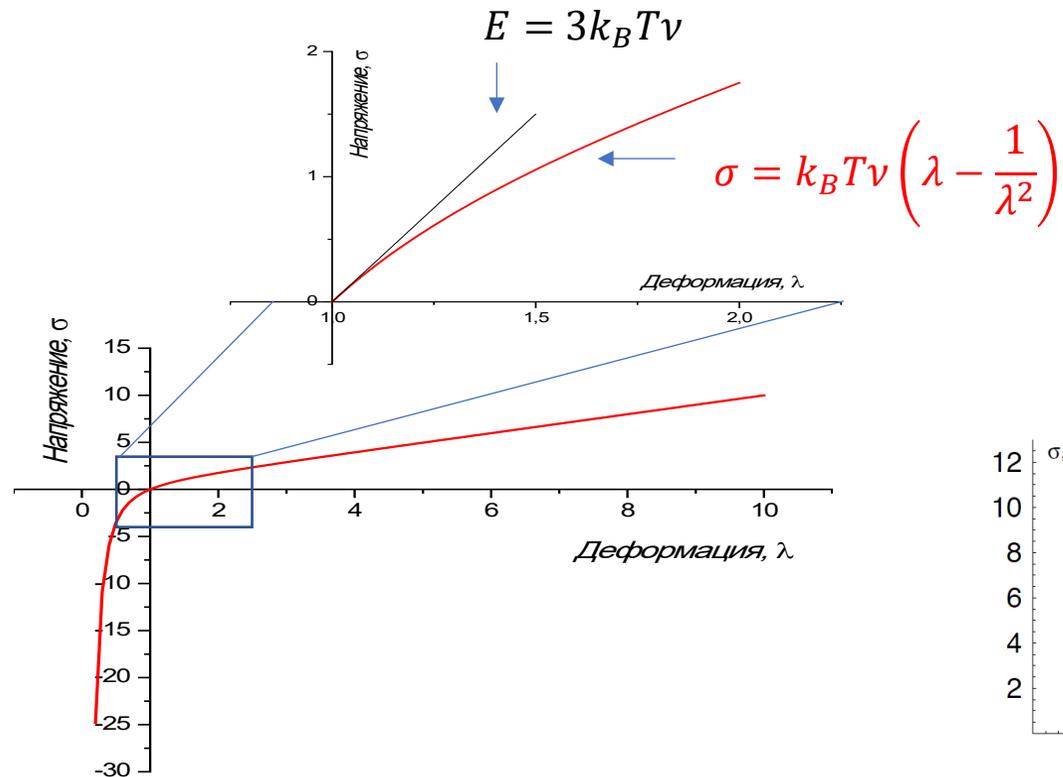
При малых одноосных деформациях:

$$\sigma = 3k_B T \nu \Delta x, \text{ модуль Юнга } E = 3k_B T \nu$$

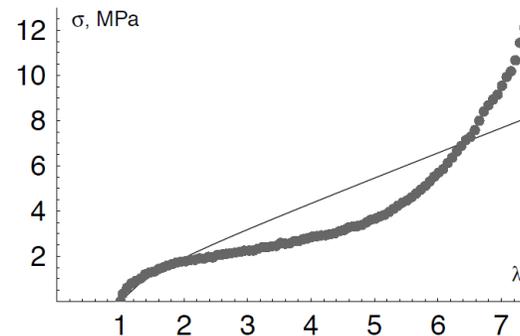


«True stress» σ_t - учитывает изменение сечения по мере деформации.
 «Engineering stress» σ_e - считая исходное сечение неизменным.

$$\sigma_t = \sigma_e(1 + \epsilon_e), \quad \epsilon_t = \ln(1 + \epsilon_e)$$



Сравнение теории и эксперимента



Причины несоответствия:

- 1) Нелинейность при вытягивании
- 2) Много коротких цепей
- 3) Зацепления

Неидеальные одиночные цепочки

Достаточно небольшого взаимодействия, чтобы система макроскопически поменялась.

Притяжение: глобула

Globule



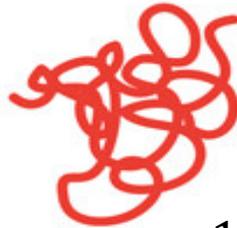
Размер: $R \sim N^{\frac{1}{3}}$

Коэфф. набухания: $\alpha \ll 1$

$T < \theta$ – коллапс.

Режим «плохого» растворителя.
Достаточно небольшого притяжения.

**Ideal Chain
(Gaussian)**



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

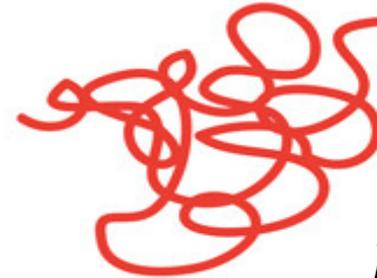
$\alpha \equiv 1$

$T = \theta$

«тета-точка»

Отталкивание: набухший клубок

**Swollen Chain
(SAW)**



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

$\alpha = N^{\frac{1}{10}} \gg 1$

$T > \theta$ – набухание.

Режим «хорошего» растворителя.
Достаточно исключенного объема.

На практике в θ -точке компенсируются притяжение и отталкивание, и полимер «кажется» гауссовым.

Переход клубок-глобула $F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$

Энергетический вклад:

$$U = V k_B T [\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C} + \dots]$$

приближение вириального разложения,
учитывающее тройные столкновения

Энтропийный вклад:

$$-TS(\alpha) \sim k_B T \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

Интерполяционная формула
Имеет минимум при $\alpha = 1$

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle}$$

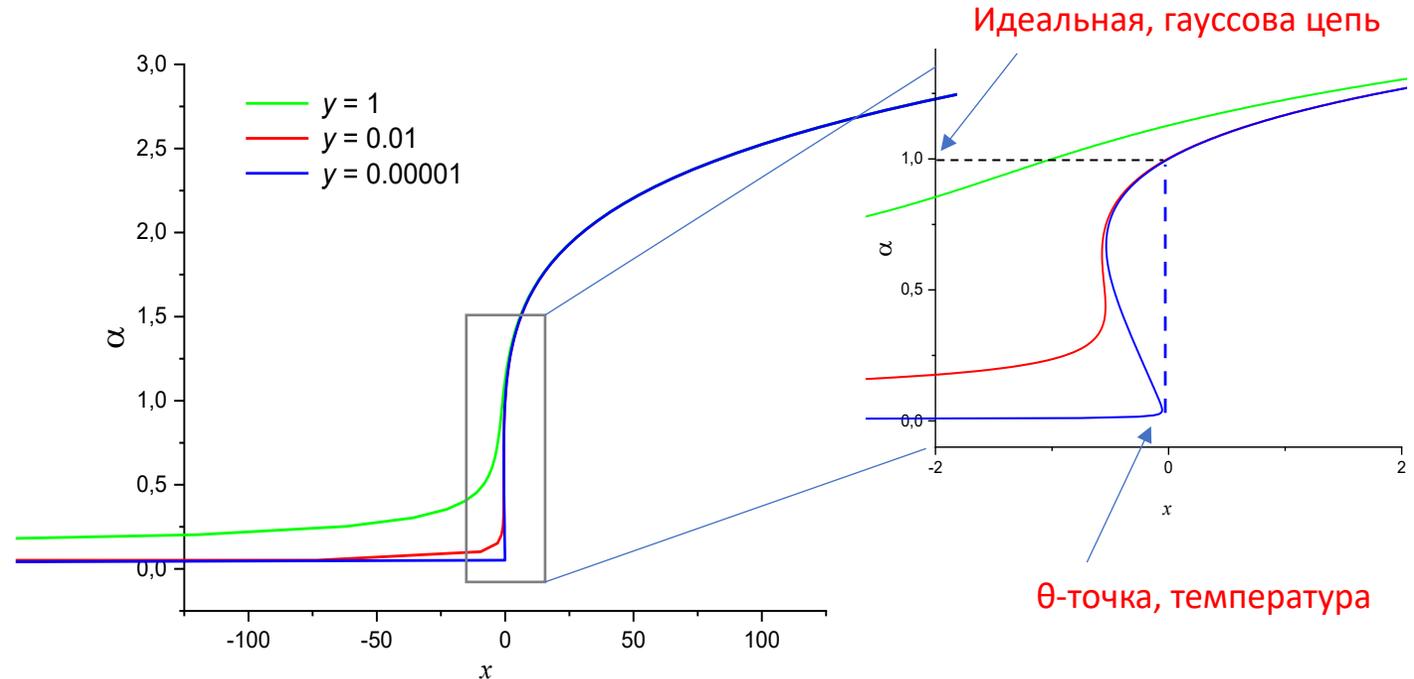
Минимум соответствует $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

$$x \equiv K_1 \frac{\mathbf{B} N^{\frac{1}{2}}}{l^3} \quad y \equiv K_2 \frac{\mathbf{C}}{l^6}$$

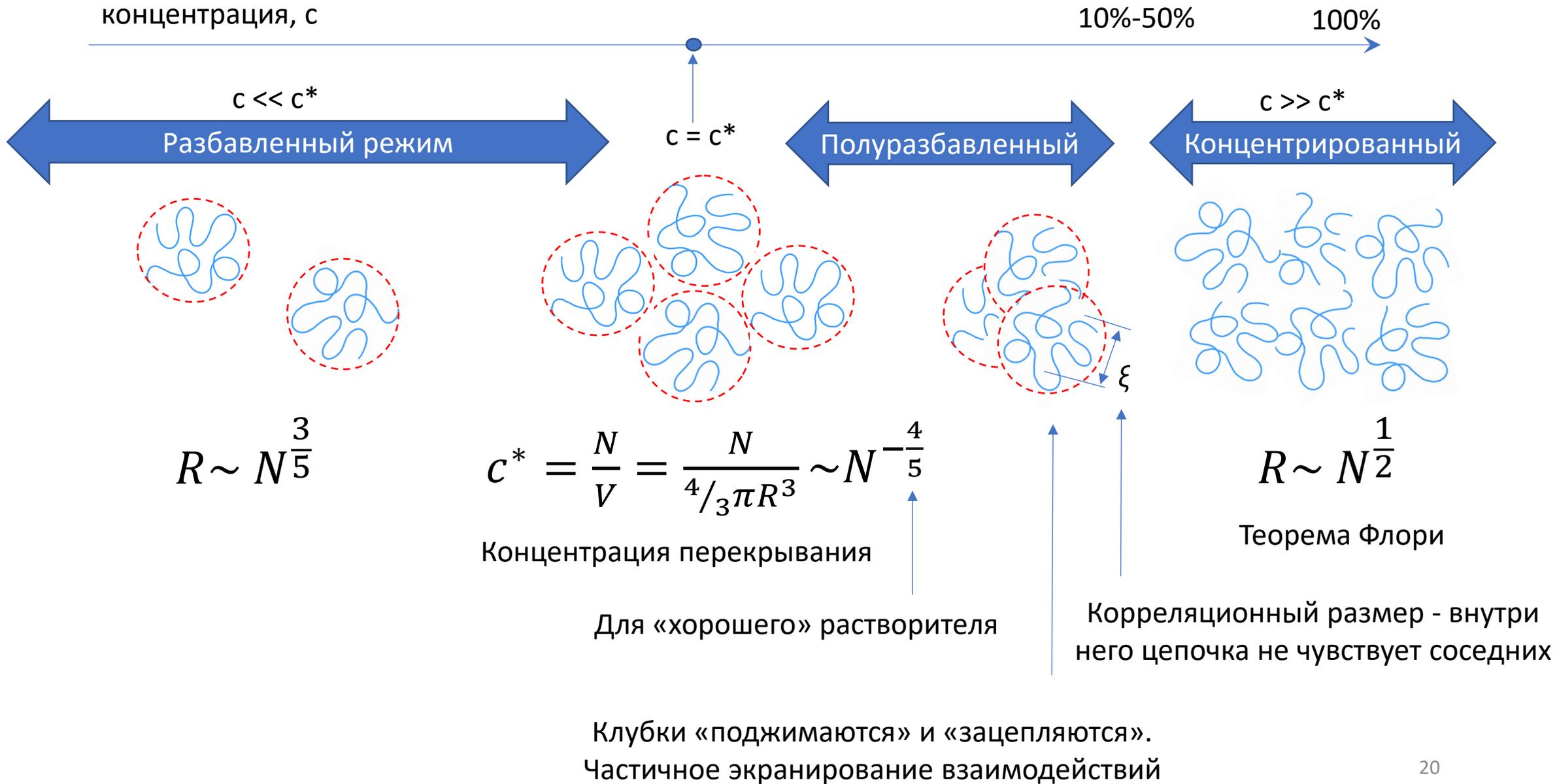
$$\alpha^5 - \alpha = x + y \alpha^{-3}$$

Особенности:

- Область перехода очень узкая
- Предколлапсовое набухание
- Несколько ниже $\mathbf{B}=0$
- Для жестких скачком



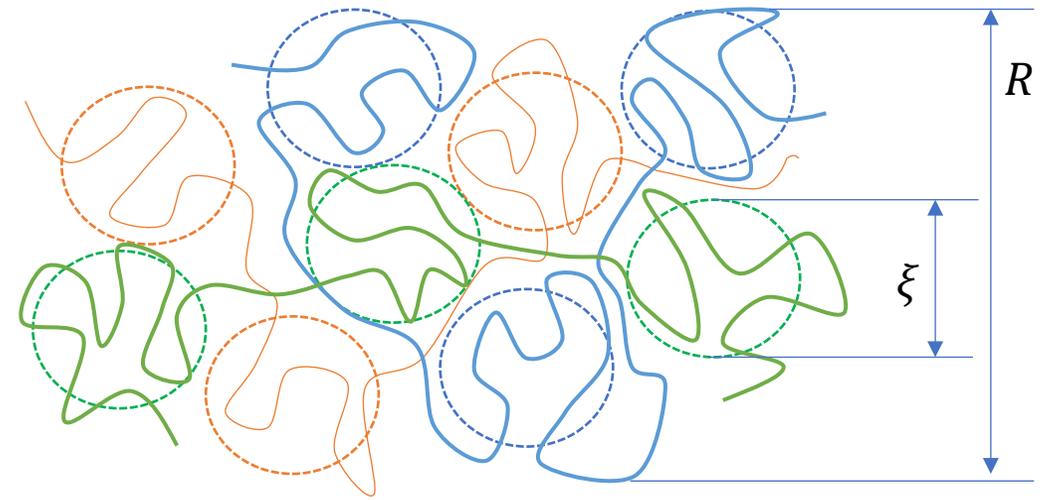
Системы из многих цепочек



Концентрационный блок

Дано: раствор из цепей длиной N ,
с общей концентрацией φ .

Найти: размер цепи R .



Обозначим ξ – размер блока из g мономерных звеньев, n – количество таких блоков на цепи: $n = \frac{N}{g}$

- 1) Внутри блока цепь не чувствует других цепей, находится в режиме хорошего растворителя: $\xi = g^{\frac{3}{5}}$
- 2) Снаружи блока все цепи перемешаны, работает теорема Флори: $R = \xi n^{\frac{1}{2}}$
- 3) Эти блоки находятся в концентрации перекрывания, касаются друг друга: $\varphi = \frac{g}{\xi^3}$

Выразим ξ через φ : $g = \varphi \xi^3$, $\xi = g^{\frac{3}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}} \xi^{\frac{9}{5}}$, $\xi^{-\frac{4}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}}$, $\Rightarrow \xi = \varphi^{-\frac{3}{4}}$

Выразим g через φ : $g = \varphi \varphi^{-\frac{9}{4}}$, $g = \varphi^{-\frac{5}{4}}$

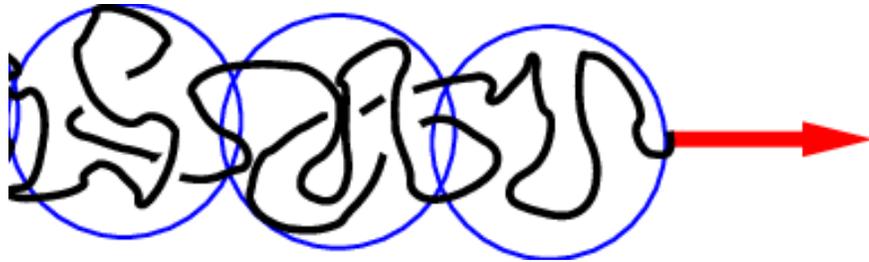
$$R = \varphi^{-\frac{3}{4}} \left(\frac{N}{\varphi^{-\frac{5}{4}}} \right)^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{1}{2}} \varphi^{-\frac{3}{4} + \frac{5}{8}}, \quad R = N^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{8}}$$

При $\varphi \rightarrow 1.0$ $R = \sqrt{N}$

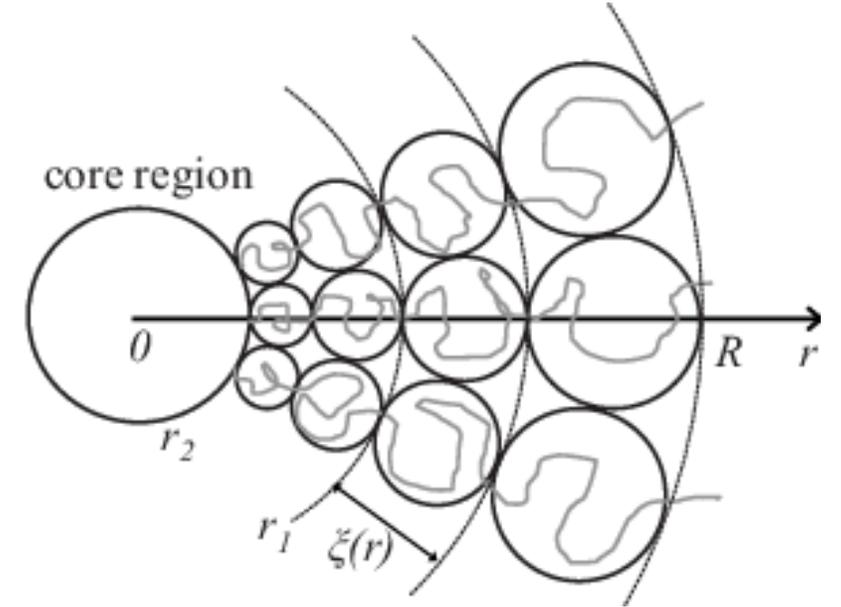
При $\varphi \rightarrow N^{-\frac{4}{5}}$ $R = N^{\frac{3}{5}}$

Другие типы блобов:

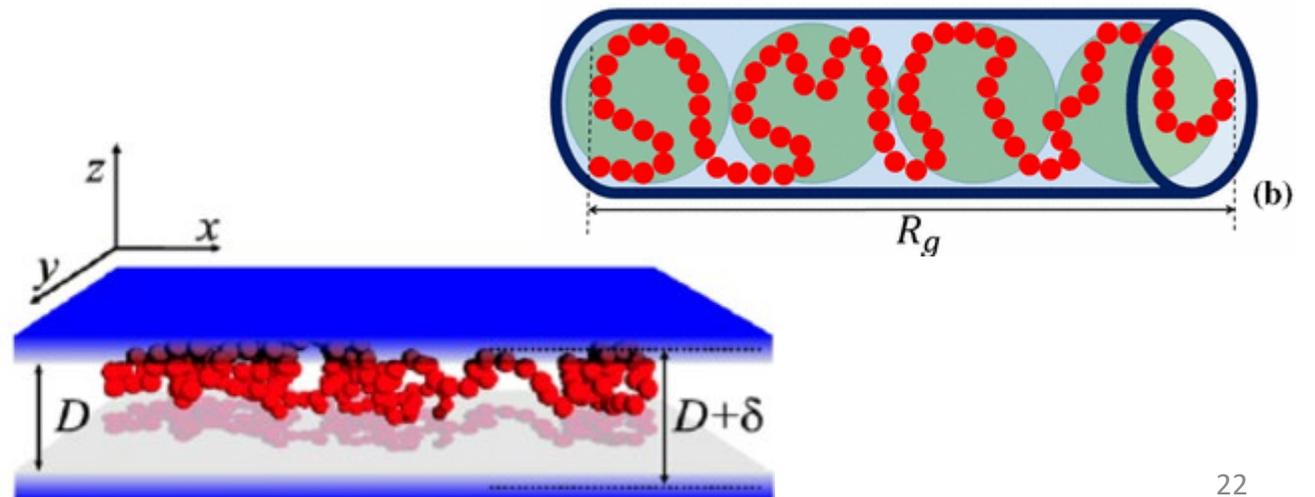
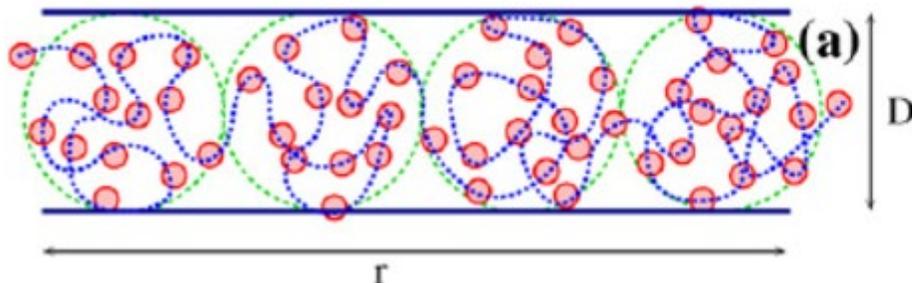
При растягивании одиночной цепи



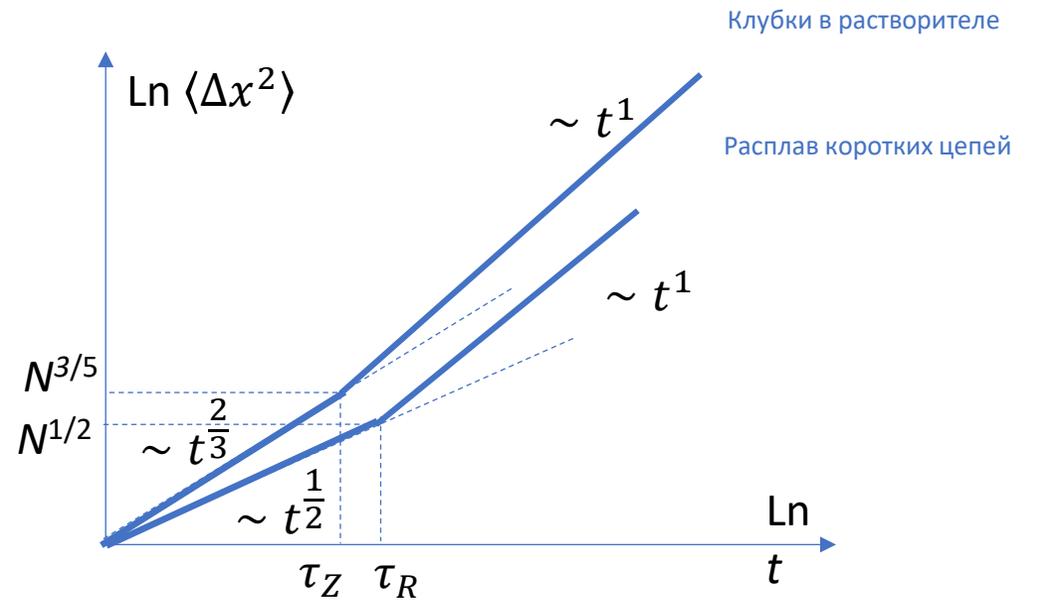
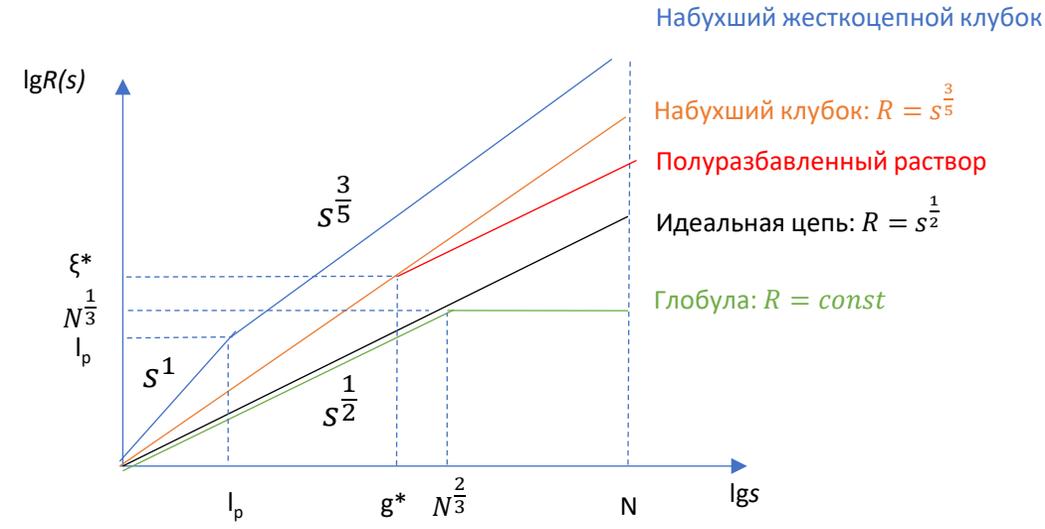
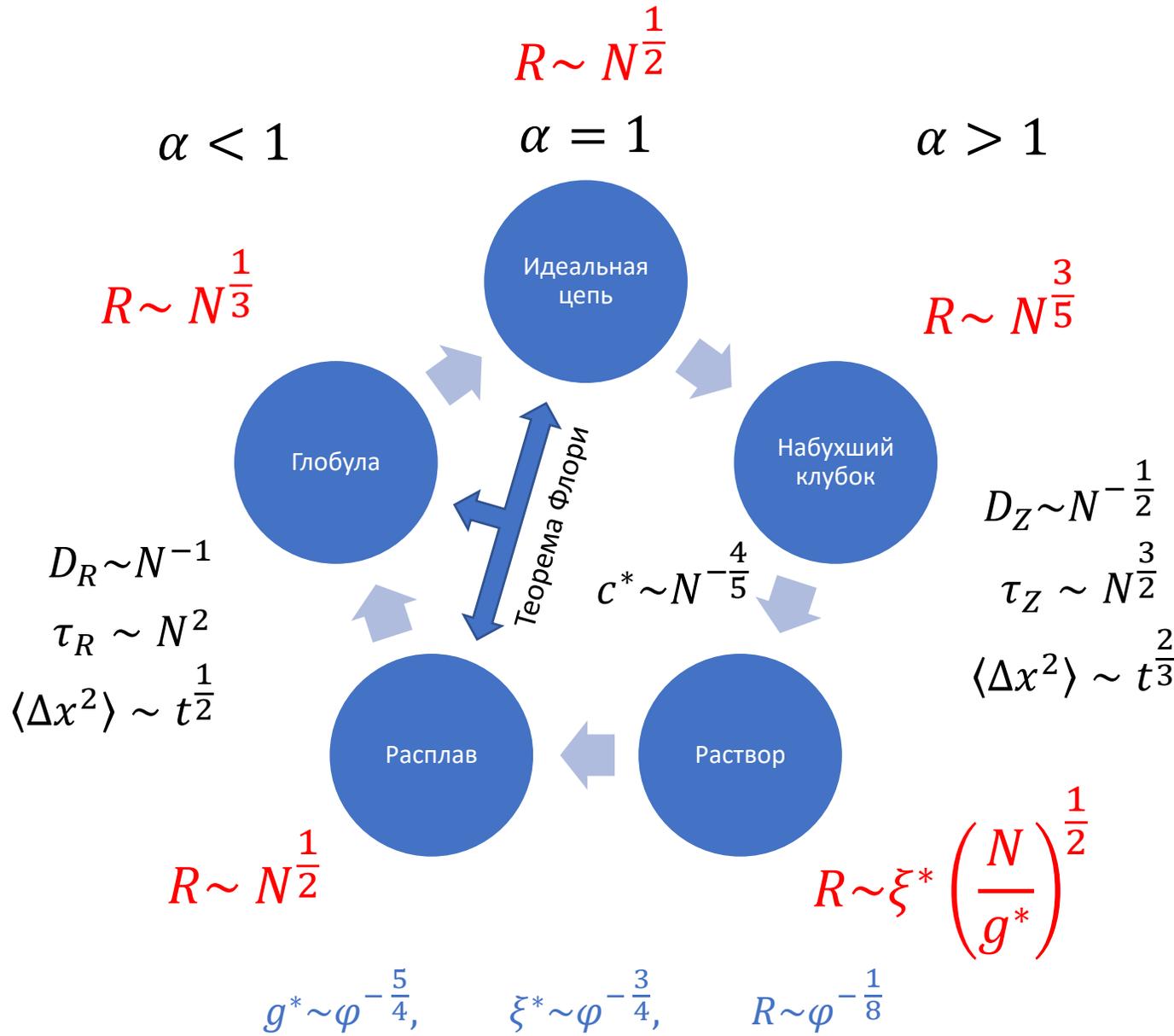
При описании набухания у поверхности с кривизной



При стерических ограничениях (confinement) в плоской щели или узком канале



Все вместе



Режимы рассеяния

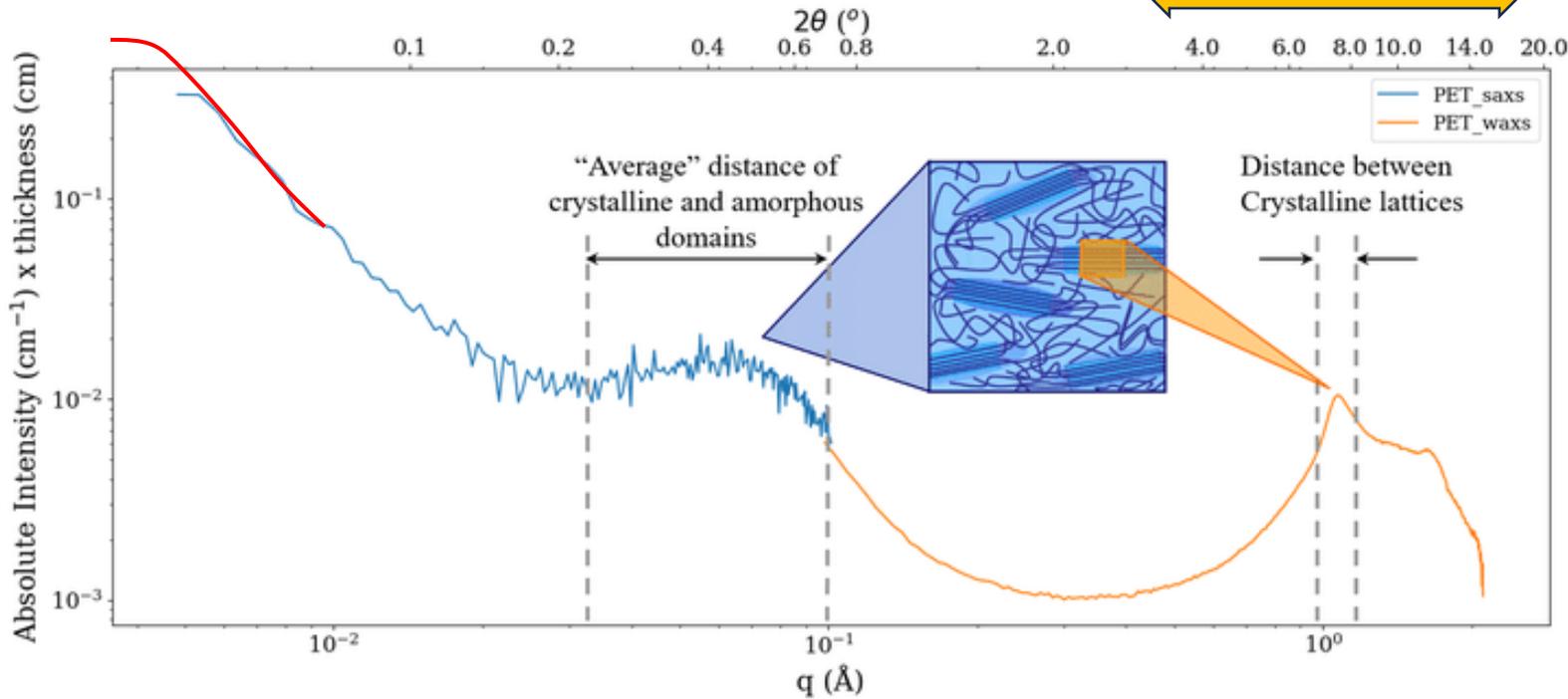
Светорассеяние (SLS)



Малогоуголовое расеяние (SAXS/SANS)

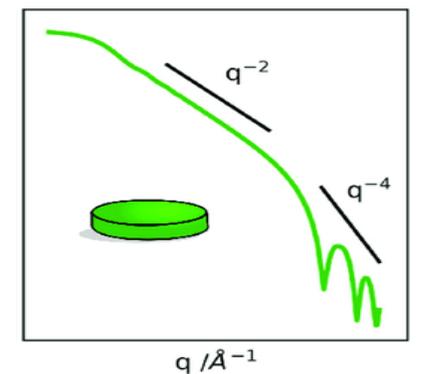
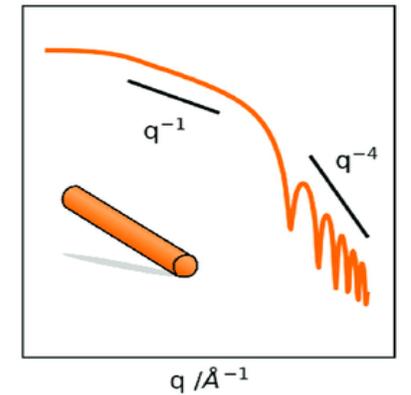
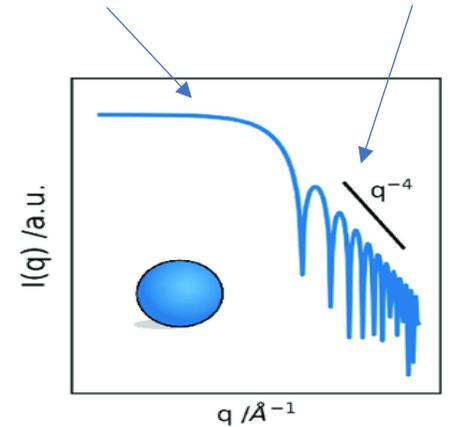


Широкоуголовое расеяние (WAX)



Guinier regime

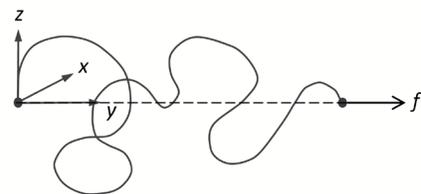
Porod limit



Динамика vs реология

$$S = k_B \ln W \quad W \sim P_N(R)$$

$$E = U - TS$$



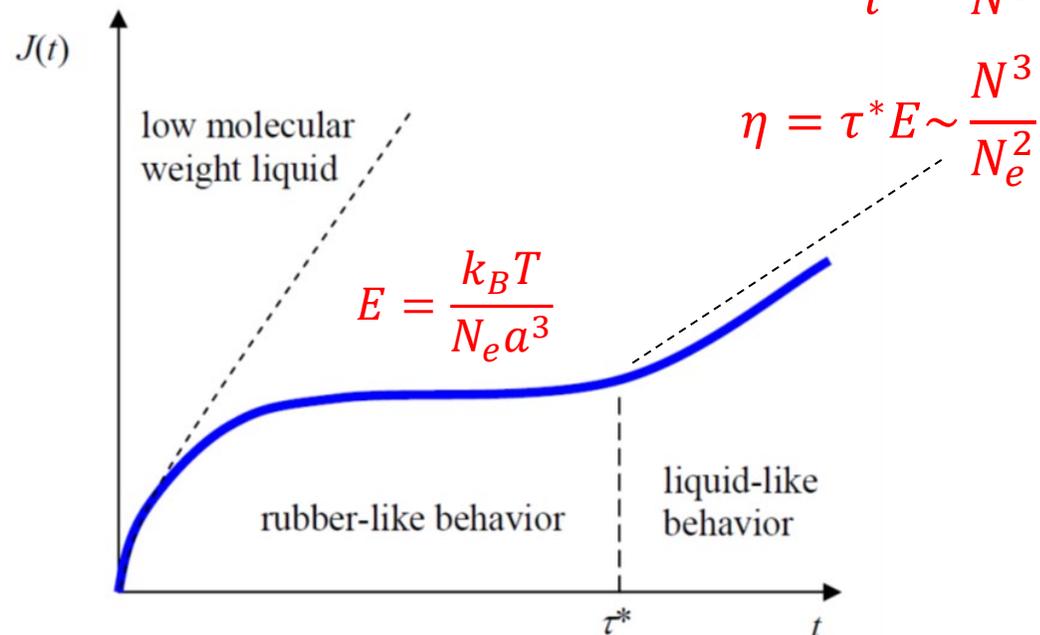
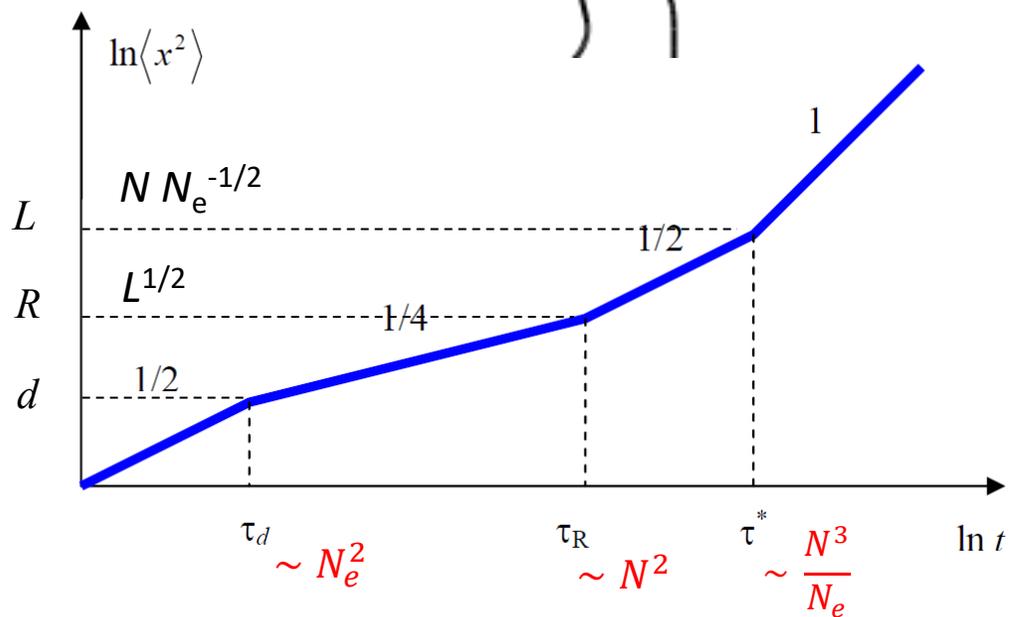
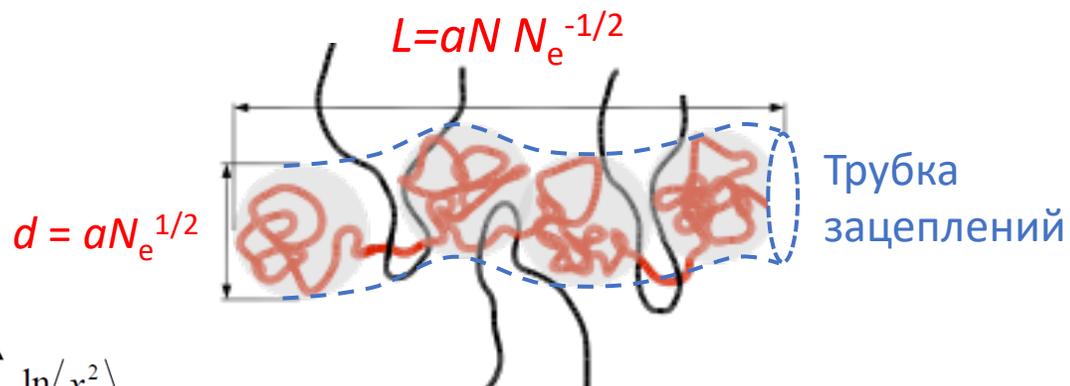
$$F = K\Delta x = \frac{\partial E}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$$

$$\sigma = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\eta = \eta_0(1+2.5\varphi)$$

$$[\eta] = K N^\alpha$$

$$[\eta]_{\alpha>1} \approx N^{\frac{4}{5}} \quad [\eta]_\theta \approx N^{\frac{1}{2}}$$



$$D = \frac{R^2}{\tau^*} \sim \frac{N_e}{N^2}$$

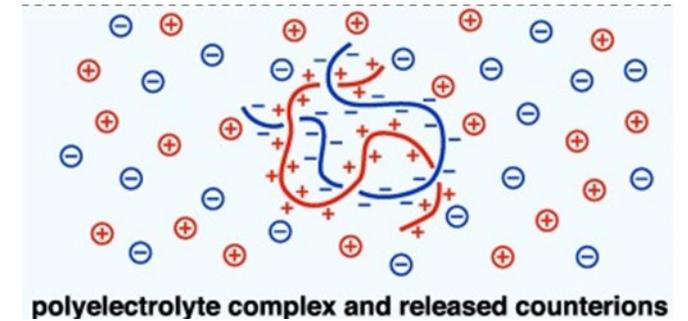
$$\eta = \tau^* E \sim \frac{N^3}{N_e^2}$$

Что уже прошли:

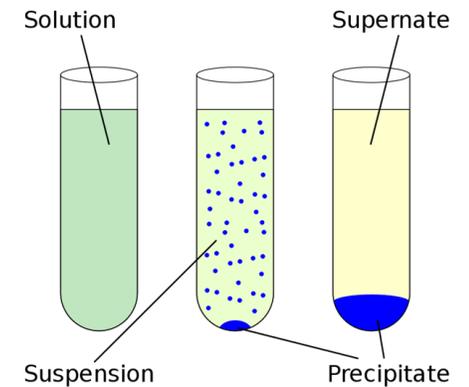
1. Идеальная полимерная цепь.
2. Энтропийная упругость и резины.
3. Цепь с исключенным объемом.
4. Полимерные растворы и расплавы.
5. Переход клубок-глобула.
6. Биополимеры.
7. Методы исследования полимеров.

Что будет дальше?

1. Полиэлектролиты.



2. Фазовое расслоение.



3. Кристаллизация и ЖК.

