

А.В.Чертович

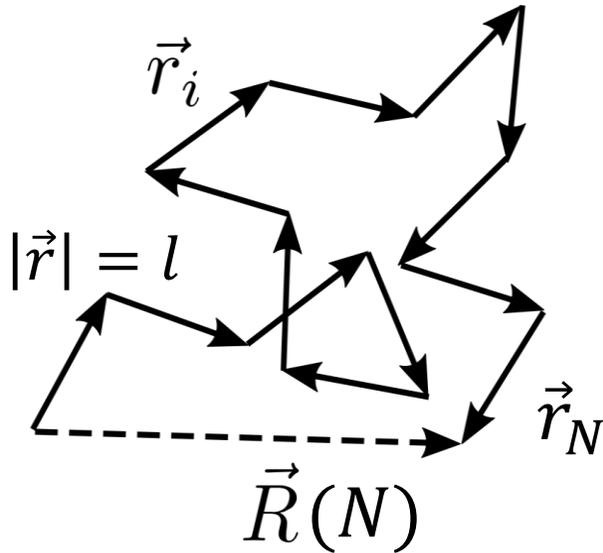
Введение в физику полимеров, часть 1.



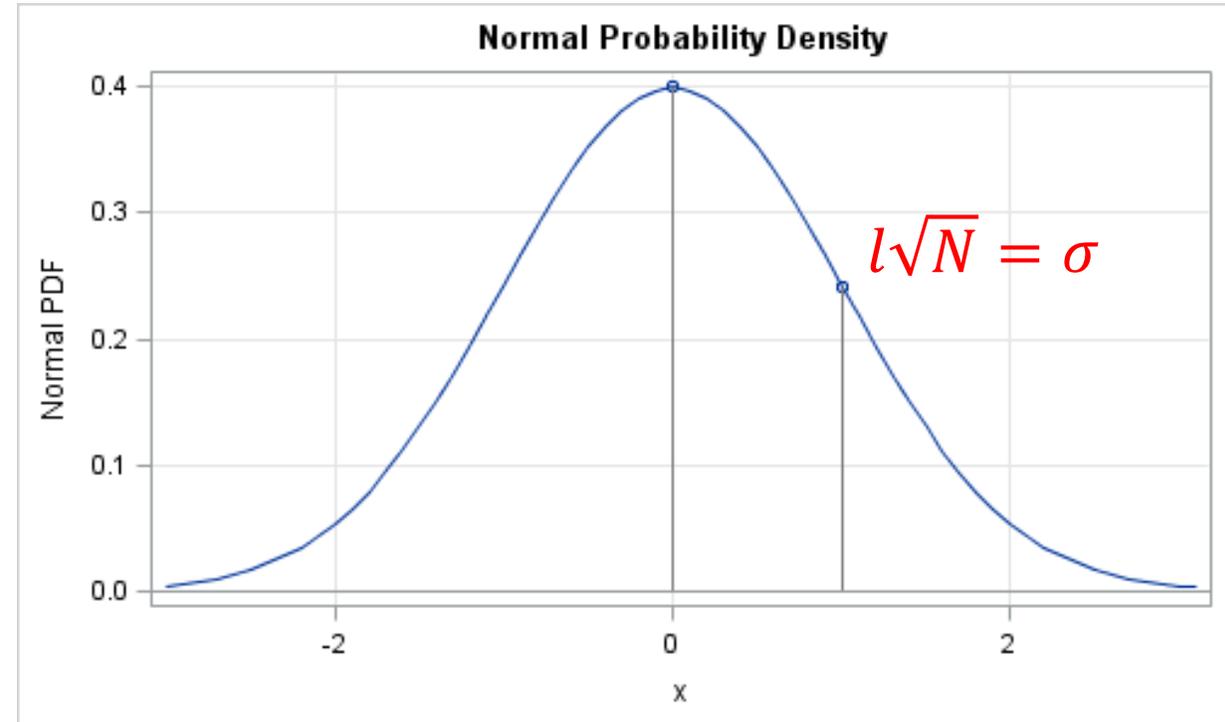
Повторение пройденного + полимерный мусор

Идеальная = гауссова цепь?

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



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



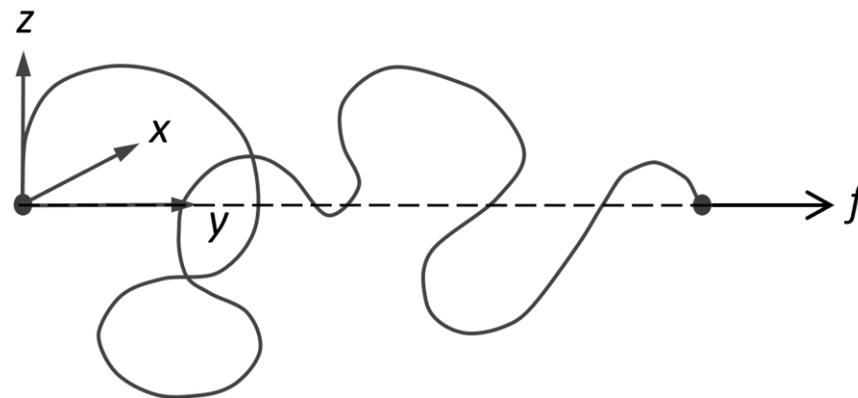
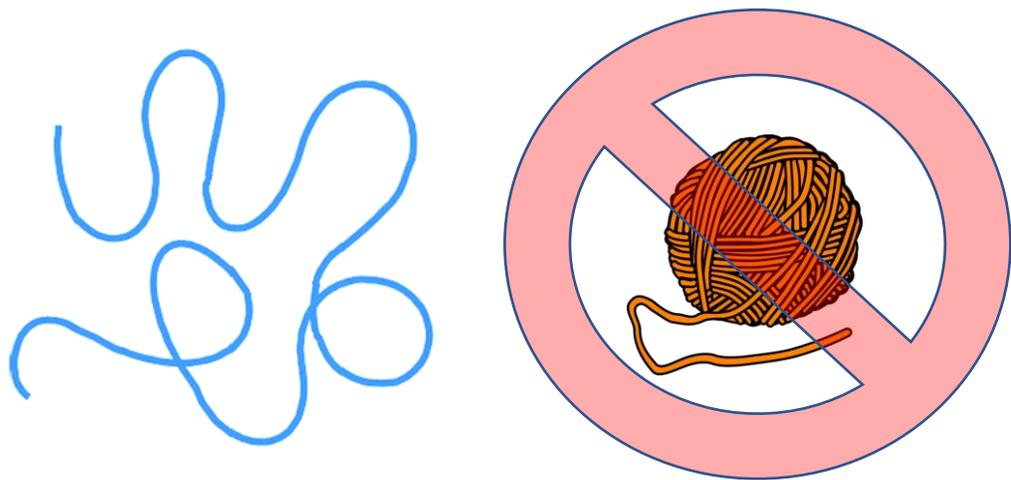
$$P(N, R) = \left(\frac{2\pi N l^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N l^2} \right)$$

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.

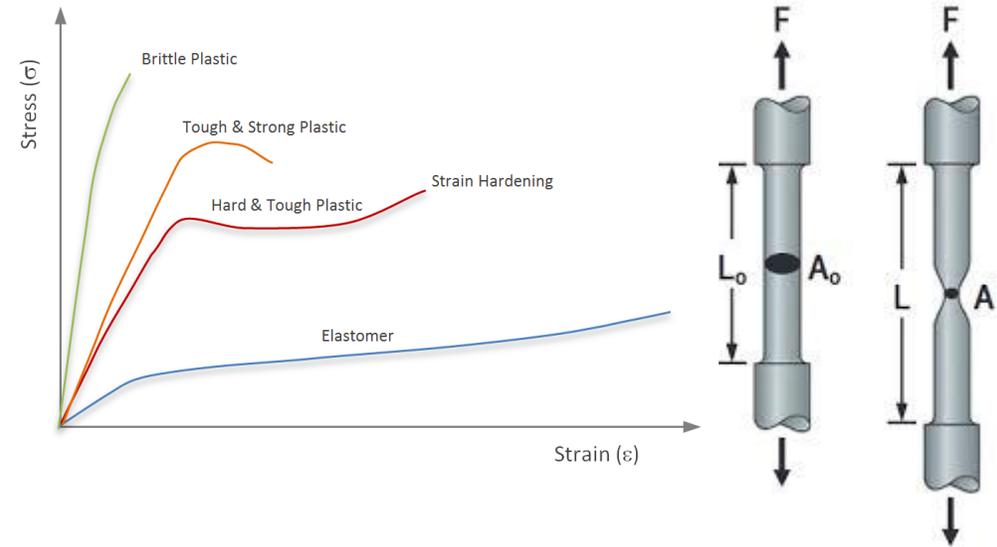
Резина, кривая напряжение-деформация

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

ν – число субцепей \approx число сшивок в единице объема

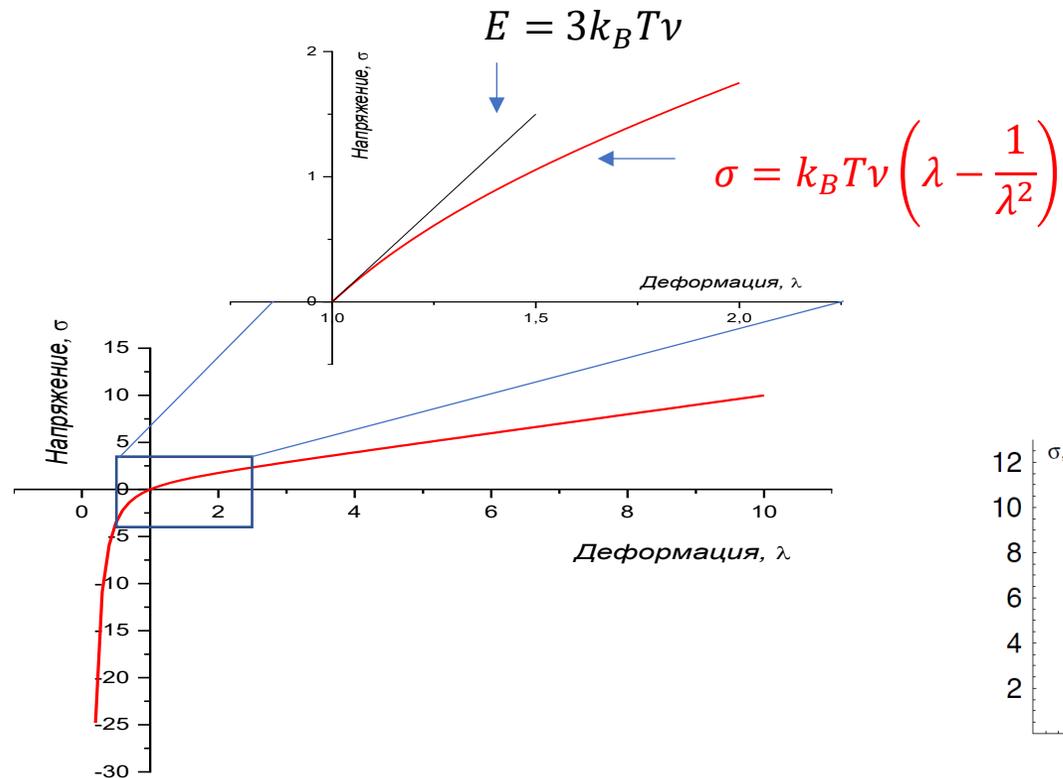
При малых одноосных деформациях:

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

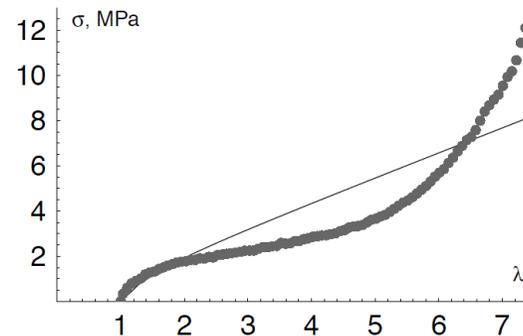


«True stress» σ_t - учитывает изменение сечения по мере деформации.
 «Engineering stress» σ_e - считая исходное сечение неизменным.

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



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



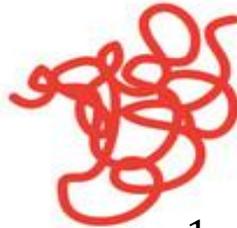
Размер: $R \sim N^{\frac{1}{3}}$

Коэфф. набухания: $\alpha \ll 1$

$T < \theta$ – коллапс.

Режим «плохого» растворителя.
Достаточно небольшого притяжения.

**Ideal Chain
(Gaussian)**



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

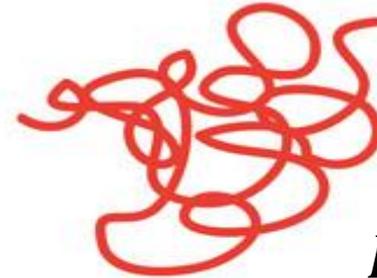
$\alpha \equiv 1$

$T = \theta$

“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 $\alpha = 1$

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

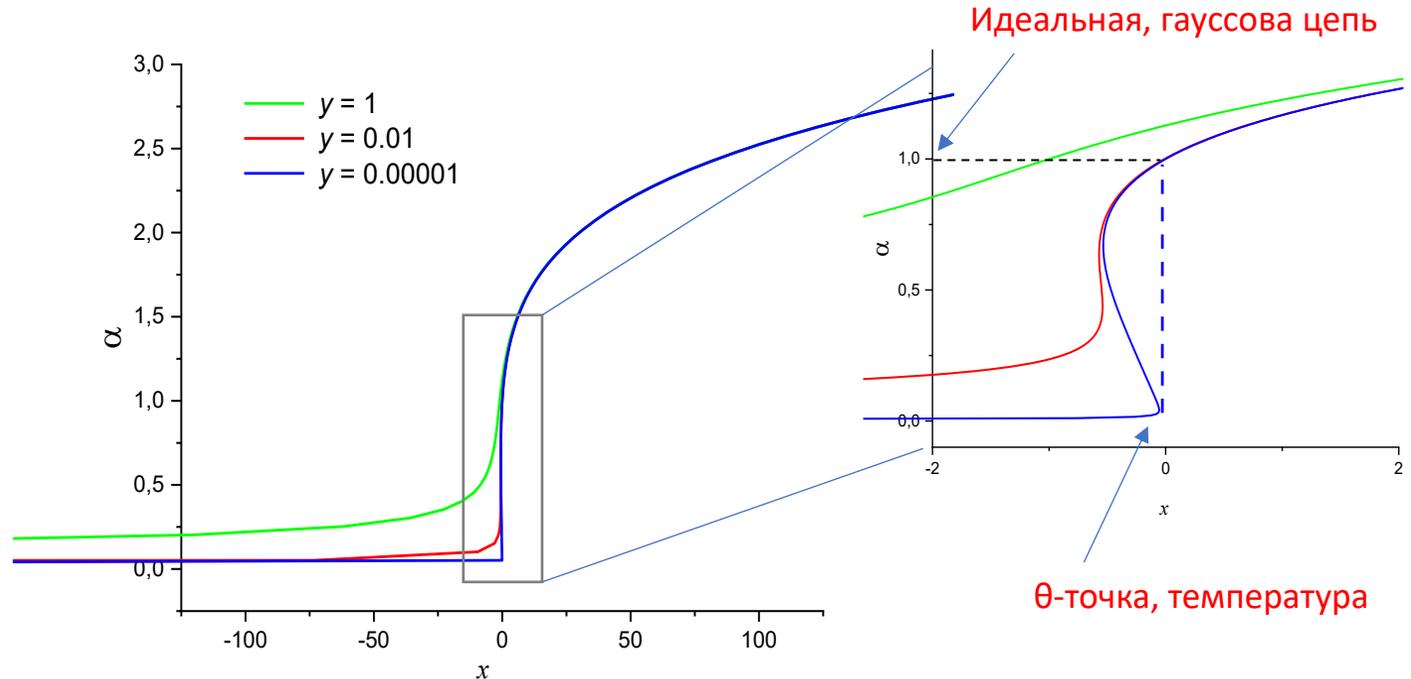
Минимум соответствует $\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

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

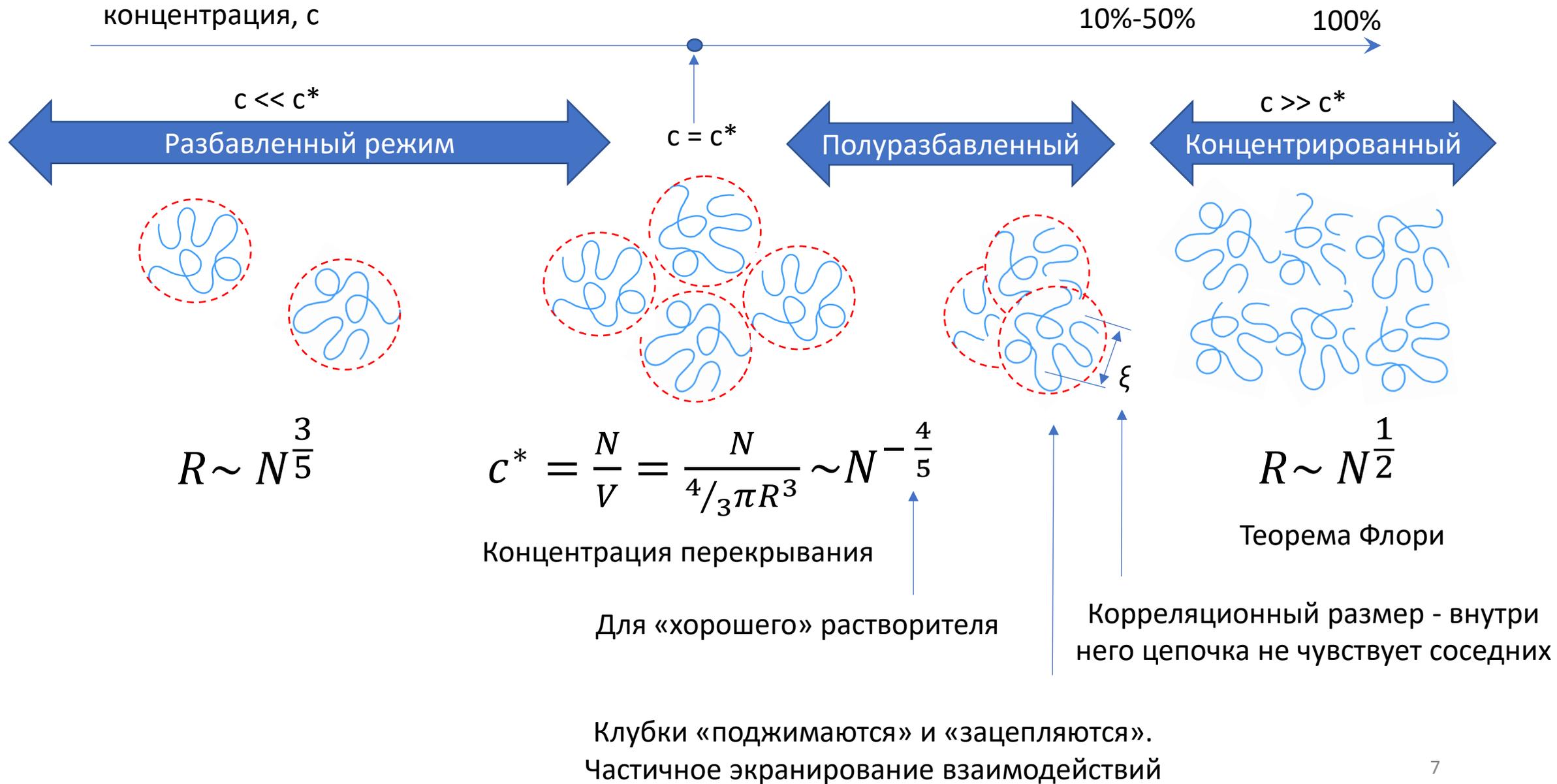
$$\alpha^5 - \alpha = x + y \alpha^{-3}$$

Особенности:

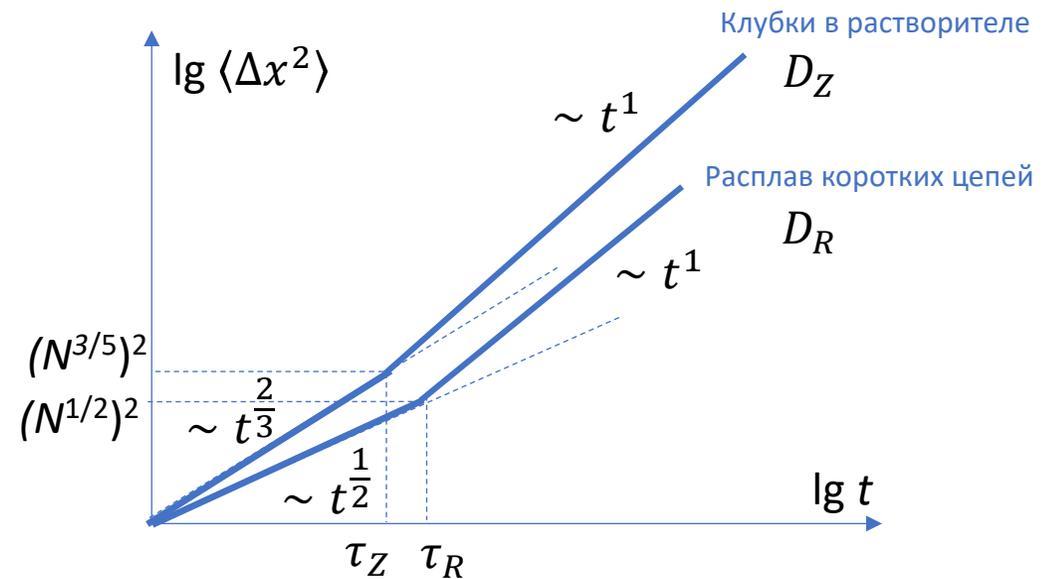
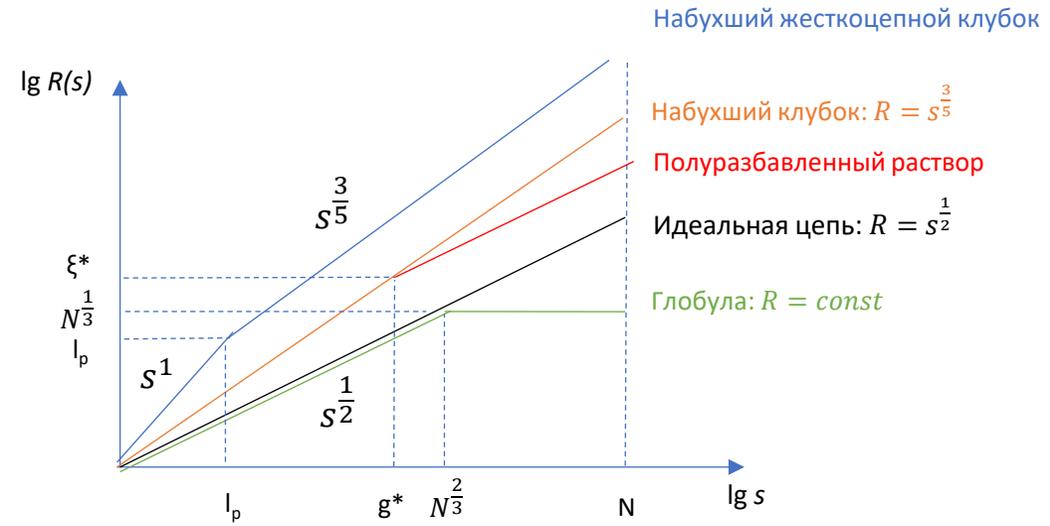
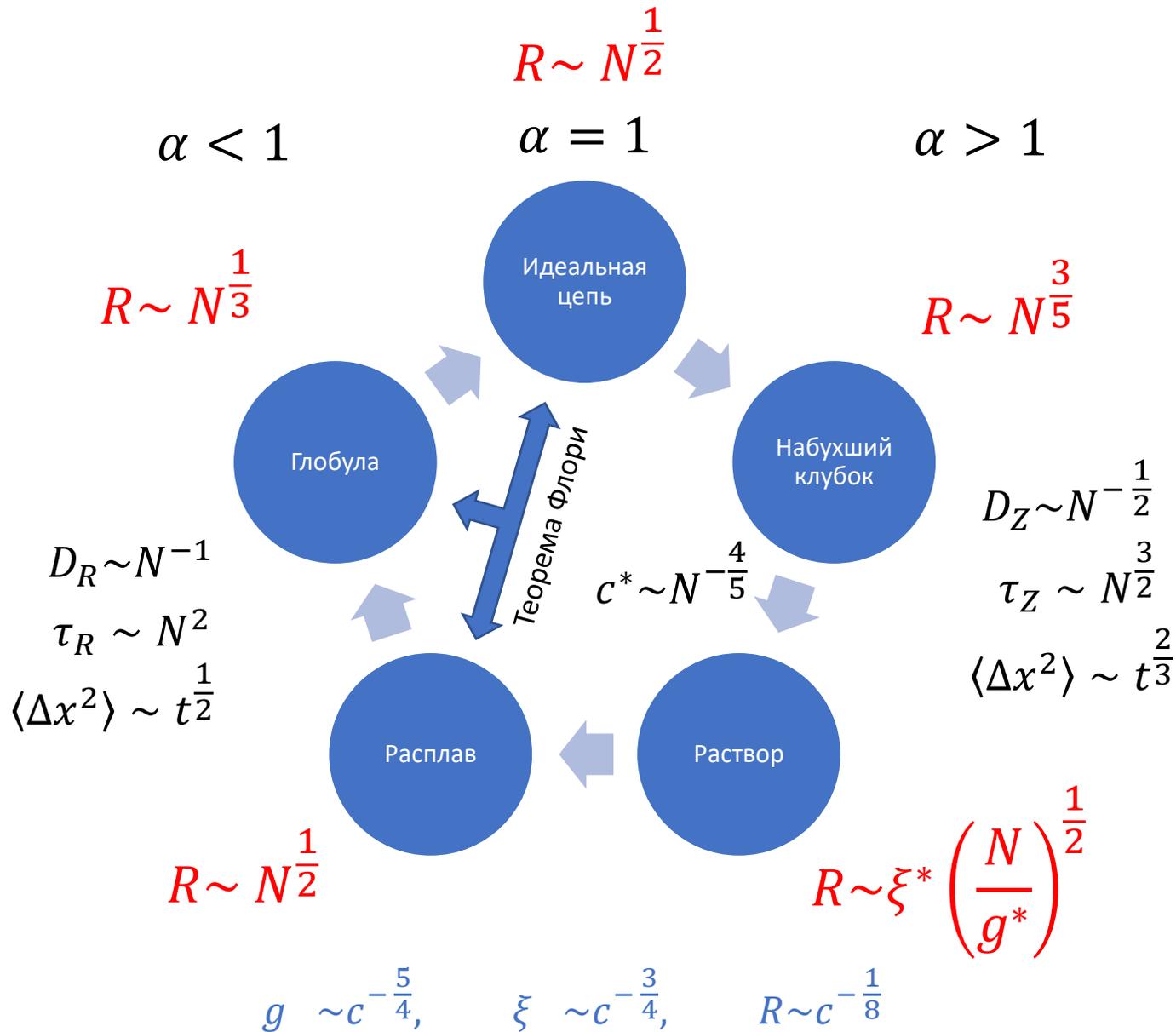
- Область перехода очень узкая
- Предколлапсовое набухание
- Несколько ниже $\mathbf{B}=0$
- Для жестких скачком



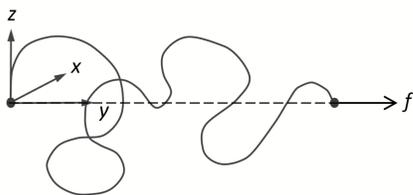
Системы из многих цепочек



Все вместе



Динамика vs реология



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

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

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

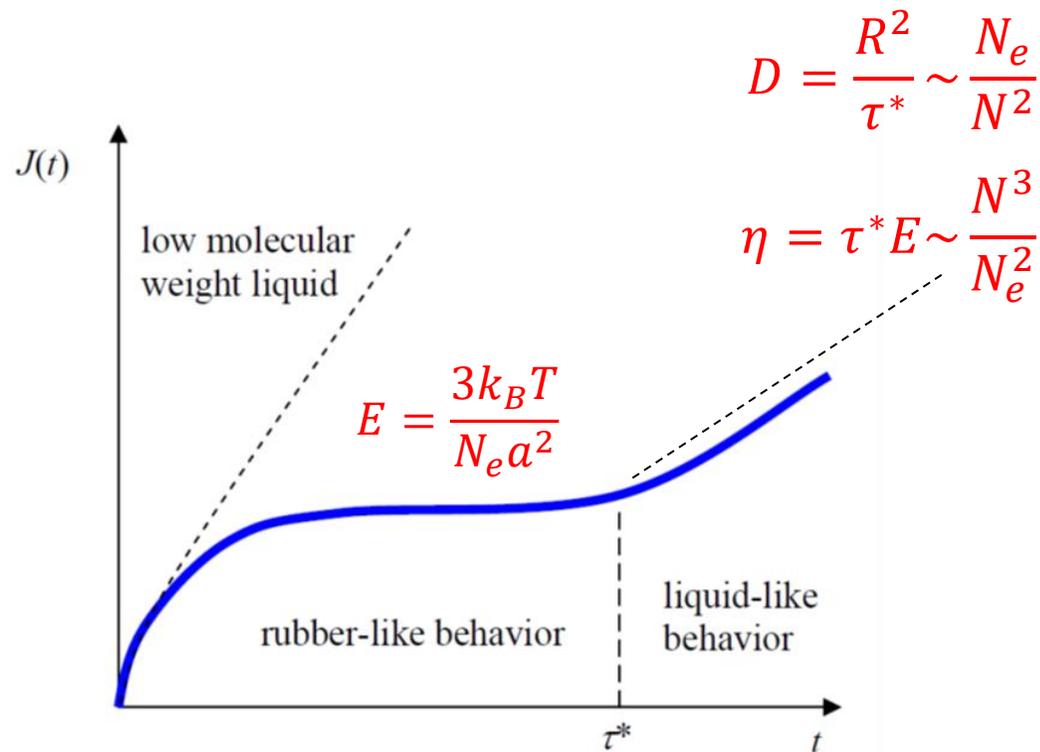
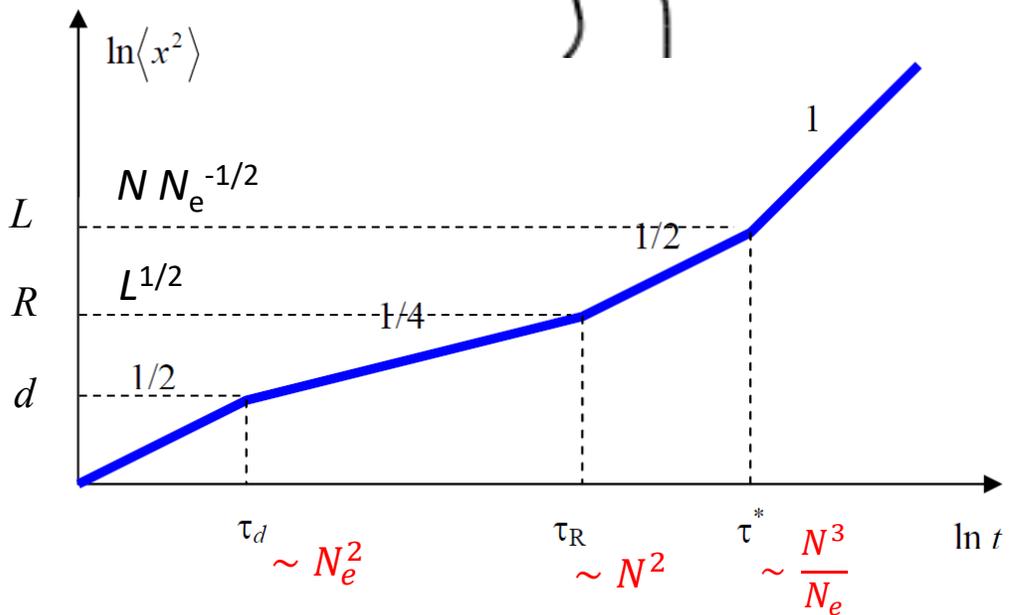
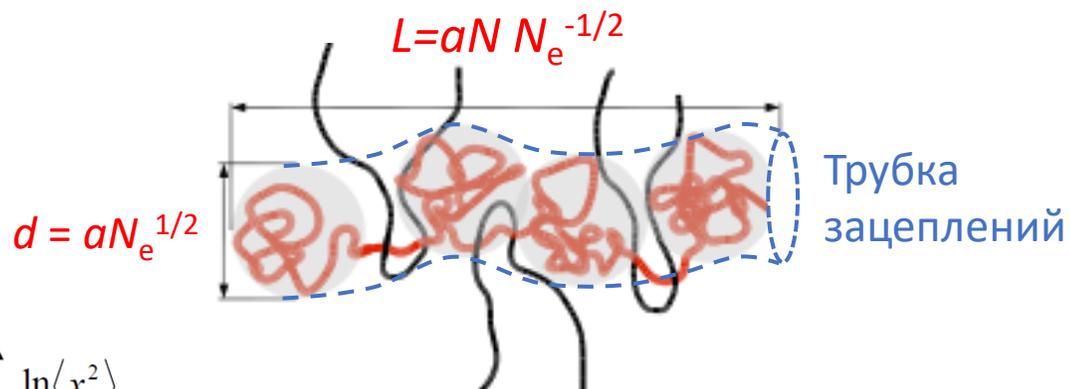
$$E = U - TS$$

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

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

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

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



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

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

Вопросы на зачет

1. Какая вероятность в полимерном клубке средним размером $\langle R^2 \rangle$ иметь расстояние между концами R ? Как из этого значения получить упругость отдельной цепочки?
2. Изобразите характерный график упругости полимерной сетки с плотностью сшивок ν от деформации λ . Подпишите оси, укажите асимптотики при малых λ .
3. Чему равен характерный размер полимерного клубка длиной N при наличии исключенного объема?
4. Чему равна плотность полимера внутри идеального клубка? Внутри набухшего?
5. Что такое вириальное разложение? Какие значения принимают вириальные коэффициенты и от чего они зависят?
6. Чему равна концентрация перекрывания для идеальных полимерных клубков? Для набухших?
7. Что такое концентрационный блоб? Как оценить его размер?
8. Изобразите и поясните характерный график зависимости расстояния между звеньями в пространстве R от расстояния между звеньями вдоль по цепи s , укажите все асимптотики и характерные точки для случаев:
 - a. Идеальной цепи.
 - b. Раствора полимера длиной N в хорошем растворителе при концентрации c больше чем концентрация перекрывания.
 - c. Глобулы полимерной цепочки длиной N .
 - d. Полимерного расплава с длиной зацеплений N_e .
 - e. Жесткой полимерной цепи с персистентной длиной l .
9. Изобразите и поясните характерный график зависимости среднеквадратичного сдвига одного мономерного звена Δx^2 от времени t , подпишите асимптотики и характерные точки для случаев:
 - a. Разбавленный раствор полимера длиной N в хорошем растворителе.
 - b. Концентрированный раствор полимеров с $N \approx N_e$.
 - c. Расплав полимеров с $N_e \ll N$.
10. Чему равен модуль на плато упругости полимерного расплава длиной N и длиной между зацеплениями N_e ? Чему пропорциональна вязкость после перехода в режим течения?

Билеты на экзамен.

1. **Идеальная полимерная цепь.** Молекулярно-массовое распределение, дисперсность. Как выводится размер идеальной полимерной цепи. Почему она называется Гауссовой. Чему равно распределение расстояния между концами цепей, упругость идеальной полимерной цепи. Зависимость среднеквадратичного смещения звена от времени, расстояния вдоль по цепи от расстояния в пространстве. Теорема Флори. Упругость сшитой полимерной сетки. Как выглядит упругость реальной резины и почему она отличается от модели идеальной цепи.
2. **Цепь с исключенным объемом.** Возможные взаимодействия в полимерных системах. Вириальное разложение, характерные значения вириальных коэффициентов, потенциал Леннард-Джонса. Вывести размер набухшей цепи. Распределение между концами, упругость одиночной цепи в хорошем растворителе. Светорассеяние: статическое (SLS) и динамическое (DLS) – какими законами описывается, как выглядят измеряемые графики.
3. **Полимерные растворы.** Концентрация перекрывания, концентрационный блок – понятие и формула для размера. Зависимости расстояния вдоль по цепи от расстояния в пространстве для разных концентраций. Подвижность мономерных звеньев, диффузия клубков, и вязкость в разбавленном полимерном растворе. Исследования полимеров методами рассеяния, SAXS/SANS, WAX. Скейлинговые зависимости на кривой рассеяния.
4. **Переход клубок-глобула.** Записать формулы и обозначения, нарисовать графики перехода при разных значениях параметров. График зависимости расстояния вдоль по цепи от расстояния в пространстве для всех характерных конформаций полимера. Спектроскопические методы исследования полимеров, классификация, применимость.
5. **Полимерный расплав.** Длина зацеплений, трубка зацеплений. Вывести время релаксации для расплава. График зависимости характерного смещения мономерного звена от времени, наклоны и точки перегибов. Кривая податливости, плато упругости и вязкость полимерного расплава. Кристаллические полимеры – структура, примеры, как их исследовать.
6. **Биополимеры.** Классификация биополимеров, аналоги между полимерами у растений и животных, примеры, применение. ДНК/РНК – история открытия, строение, функции. Глобулярные белки – функции, примеры. Диализ. Гель-электрофорез, хроматография.

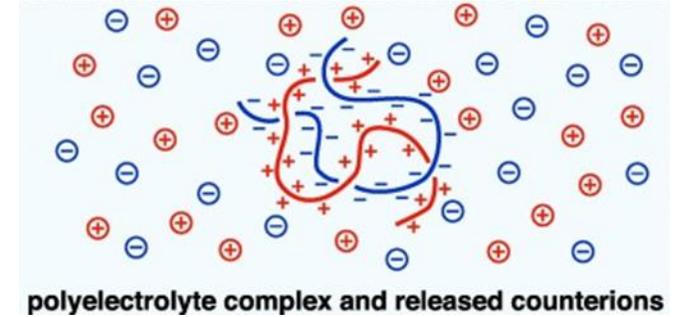
Что уже прошли:

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.

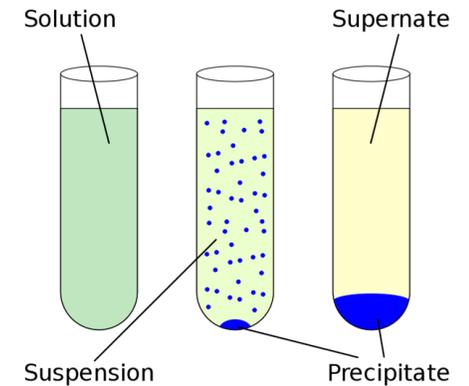
Что будет дальше?

+ Скейлинги при рассеянии
+ Осмотическое давление
+ Корреляционный блок

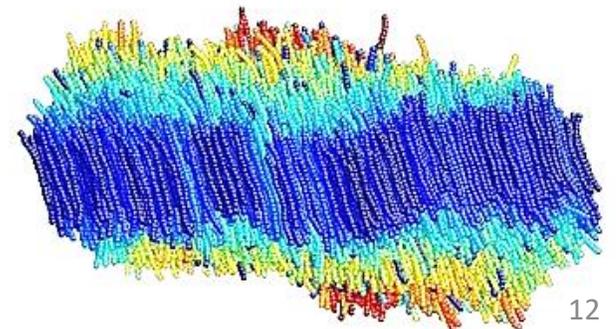
1. Полиэлектролиты.



2. Фазовое расслоение.



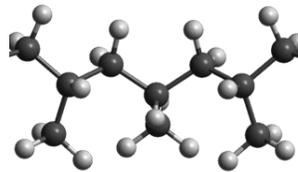
3. Кристаллизация и ЖК.





Полимерный мусор

Полимеры в XX веке



1920
Г. Штаудингер

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

1935
У. Карозерс (DuPont)
синтез нейлона



1941
Calico Printers Association Ltd
синтез ПЭТФ
1949
ИНЭОС АН -

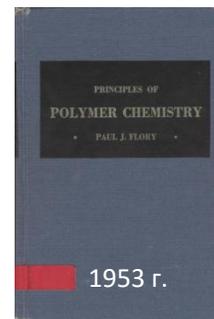
1953-54
Катализаторы Циглера-Натта (стереорегулярная полимеризация виниловых мономеров)

1953
Дж. Уотсон
Ф. Крик
Структура двойной спирали ДНК

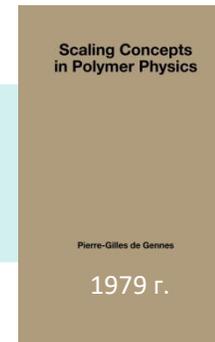
Промышленное производство полимеров: big 6 plastics



50 масс.% (80 об.%) основной конструкции изготовлено из композитных материалов



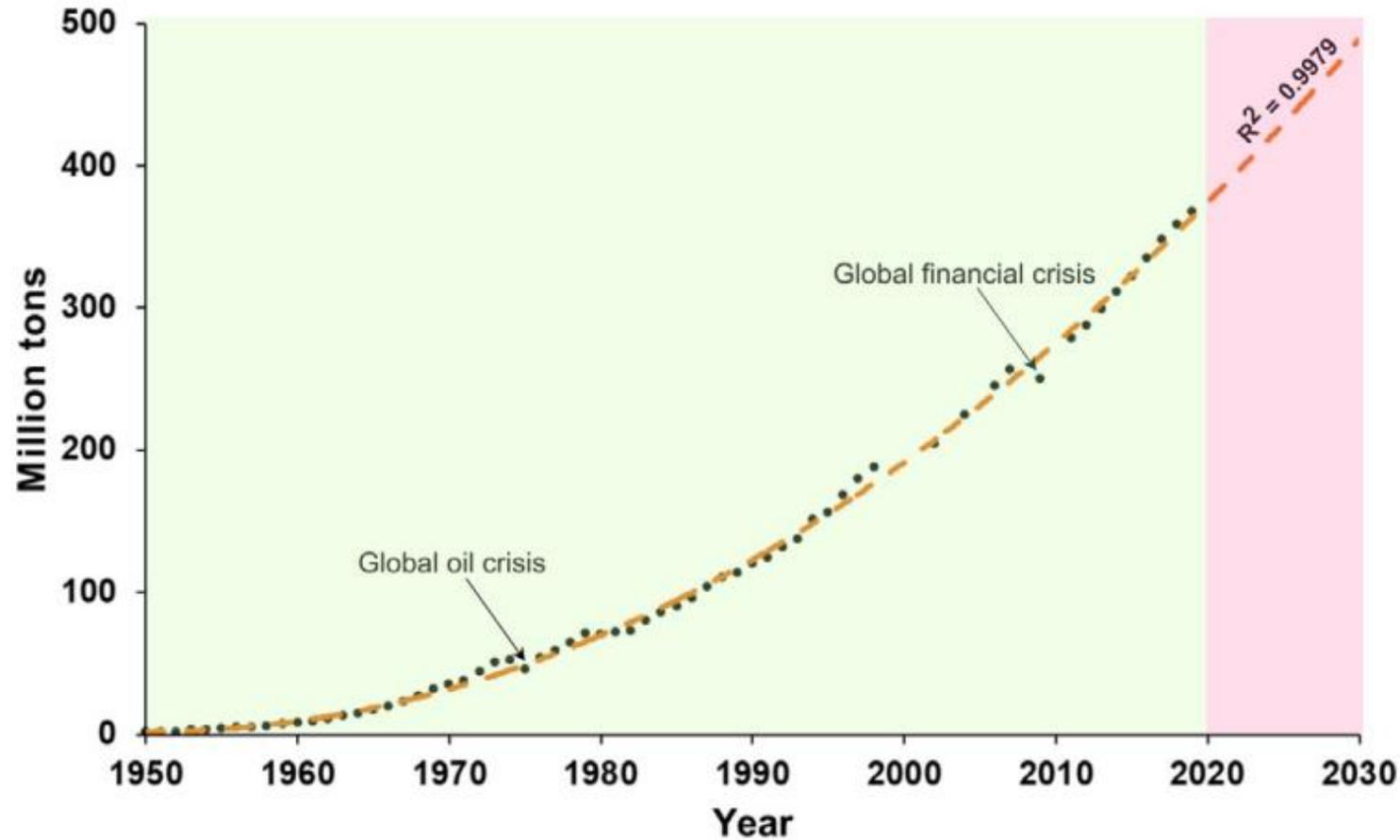
1953 г.



1979 г.

Новые полимерные архитектуры: разветвленные, блок-сополимеры, полимерные нанокомпозиты

Мировое производство пластика



К 2050 году в мире будет создано более 20 млрд тонн пластика

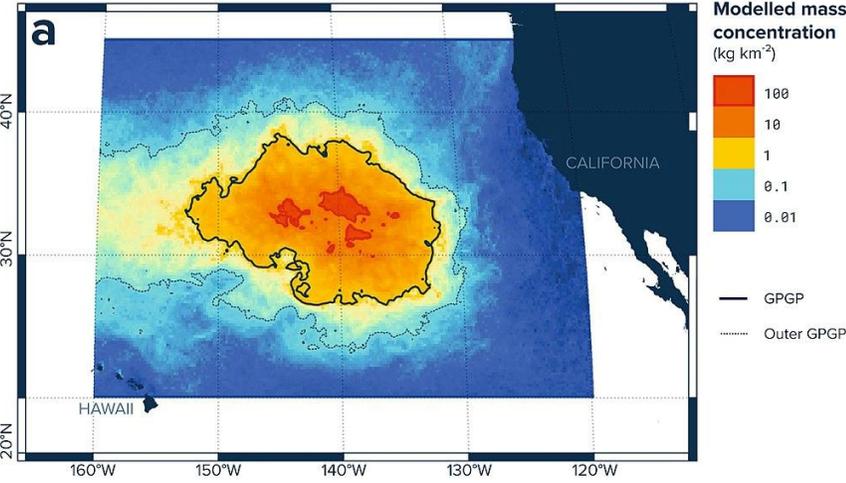
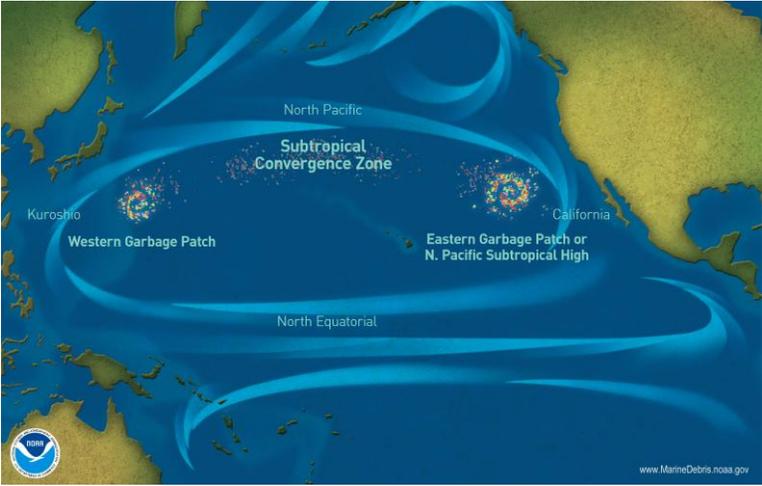
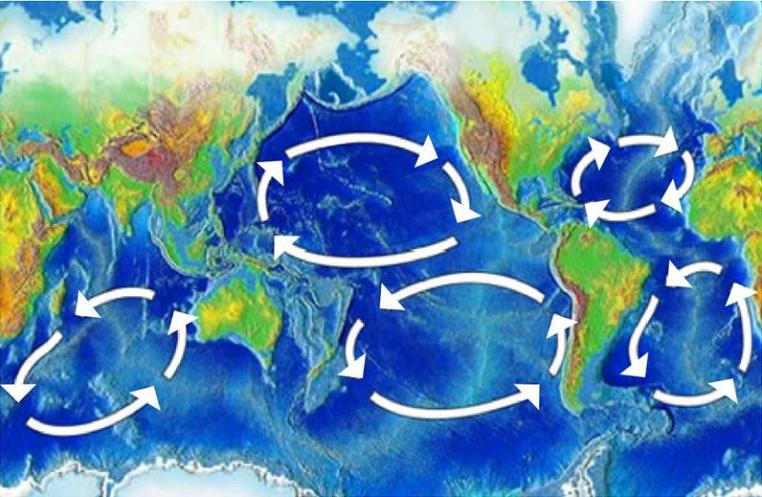


Mu. Ramkumar, K. Balasubramani, M. Santosh et al., The plastisphere: A morphometric genetic classification of plastic pollutants in the natural environment, Gondwana Research, 10.1016/j.gr.2021.07.004

Большое тихоокеанское мусорное пятно

Great Pacific garbage patch

Точный размер мусорного континента неизвестен, приблизительная оценка дает величину от 700 тыс. до 1,5 млн кв. км. Мусорные пятна в океанах могут содержать более ста миллионов тонн мусора, некоторые оценки дают 350 млн тонн отходов.



Ущерб окружающей среде



Оказываясь в воде пластики:

- Оказывают механические повреждения морским животным
- Становятся пищей крупных животных
- Фотодеградируют до микропластиков и становятся пищей мелких животных
- Выделяют токсичные вещества такие как: бисфенол А, фталаты

Но, на самом деле, **природные полимеры** (а не синтетические) являются **основным источником полимерного загрязнения**. Природные полимеры (целлюлоза, хитин) **с трудом разлагаются** в естественных условиях (сваи из лиственницы в Венеции, хитиновые панцири ракообразных). Ежегодное “производство” природных полимеров намного **превышает производство синтетических полимеров**.

При этом природа **миллиарды лет** справляется с загрязнением окружающей среды природными полимерами.

Жизненный цикл полимерного материала



Решает ли сортировка пластиковых отходов проблему?

Способы утилизации отходов

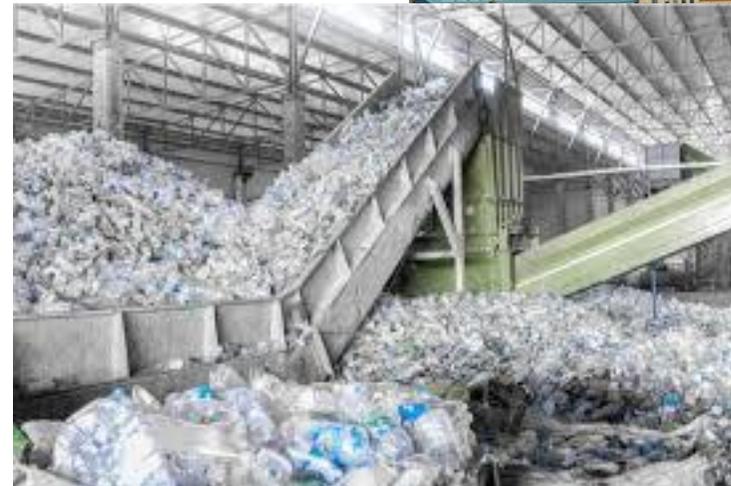
биологическое разложение полимеров под воздействием естественных причин
(захоронение)



использование полимеров в виде топлива для получения энергии (сжигание)

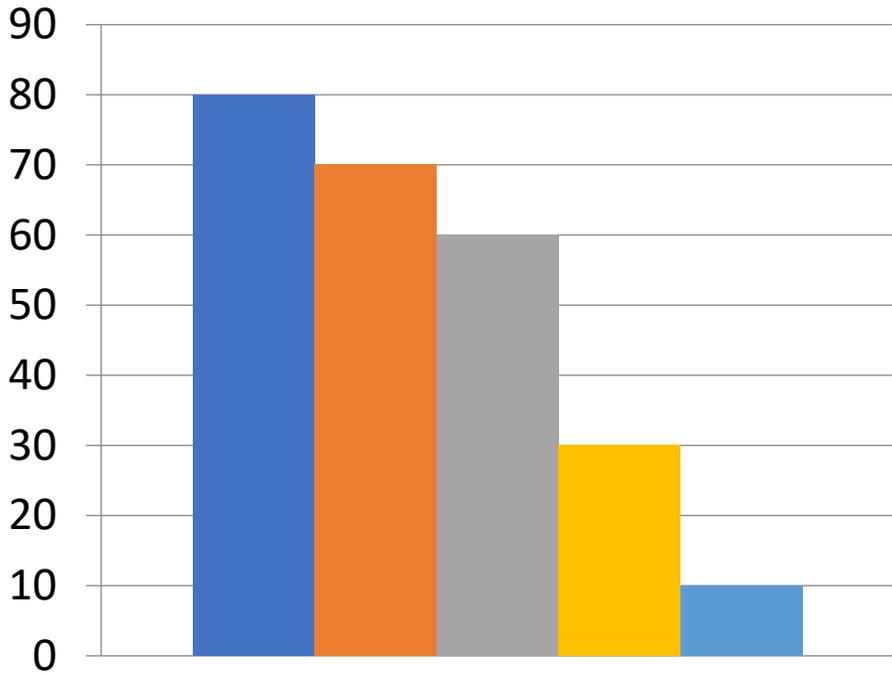


вторичная переработка полимеров в новые продукты
(рециклинг)



Сжигание

Процент сжигаемых ТБО



■ Дания и Швейцария

■ Япония

■ Швеция, Финляндия и Бельгия

■ Германия, Австрия, Франция и Италия

■ Великобритания и США

- Полимеры – высококалорийное топливо
- Один МСЗ мощностью 1 тыс. тонн в сутки фактически может устранить проблему мусора для города с населением 500 тыс. - 1 млн
- В России на мусоросжигательные заводы отправляют около 5% отходов
- Мусоросжигающие заводы стоят огромных денег и производят золу (в том числе III класса опасности), также требующую дальнейшей утилизации
- В Европе уже принято решение о сокращении их роли в утилизации мусора

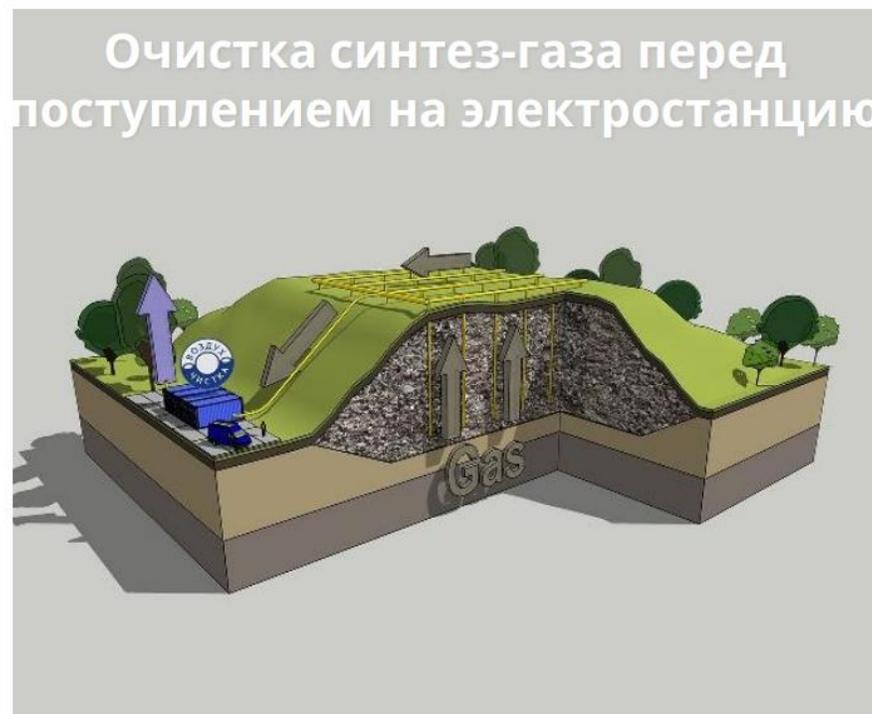
Захоронение

- Полимеры/материалы, которые нельзя переработать и сжечь, вывозятся на полигоны для ТБО
- В результате разложения органического мусора на мусорных полигонах собирают биогаз, состоящий из метана (50%-75%), углекислого газа (20%-50%), азота (0%-10%) и других примесей

Дегазация полигона ТБО



Очистка синтез-газа перед поступлением на электростанцию



Общая площадь мусорных полигонов в России превышает 4 млн га (немного меньше Швейцарии)

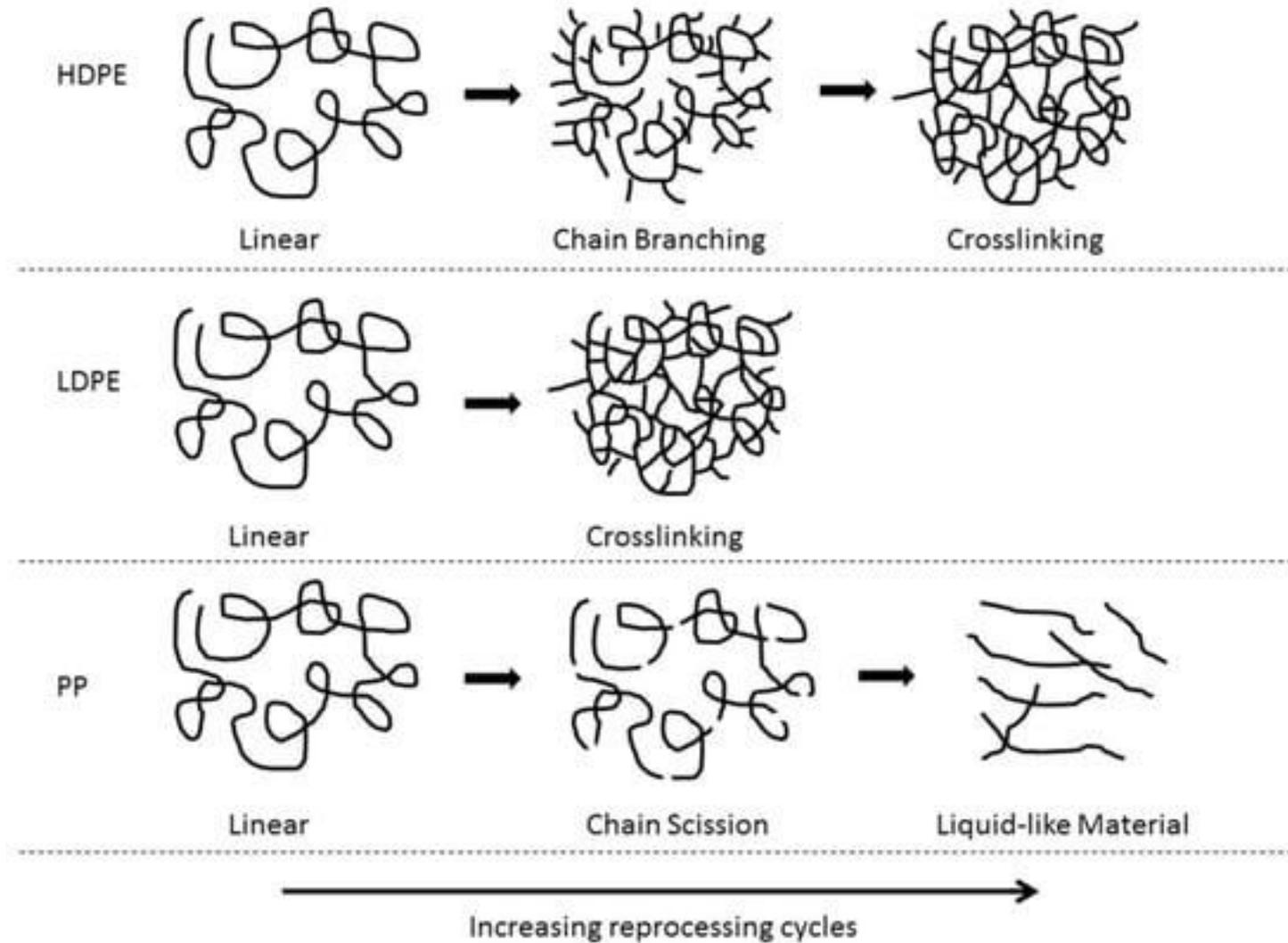
Большая проблема – стихийные свалки

Механический рециклинг



- Возможны 3-7 циклов переработки, после чего уничтожение через сжигание/захоронение
- Вторичный пластик уступает исходному из-за износа и старения в процессе эксплуатации
- Проблемой является вторичная переработка модифицированных полимеров и смесей полимеров

Проблемы механического рециклинга ПП и ПЭ



Разрыв цепи считается доминирующим механизмом и приводит к снижению молекулярной массы полимера и увеличению полидисперсности

Среда с высоким содержанием кислорода способствует разрыву цепи, тогда как среда с низким содержанием кислорода провоцирует сшивку цепи

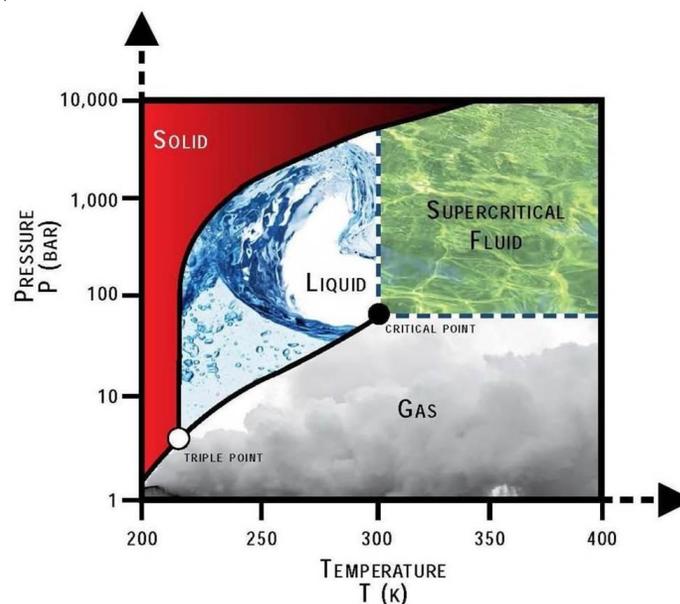
Механизмы деградации ПП и ПЭ

Химический рециклинг

Обработка отходов с существенным изменением химической структуры материалов

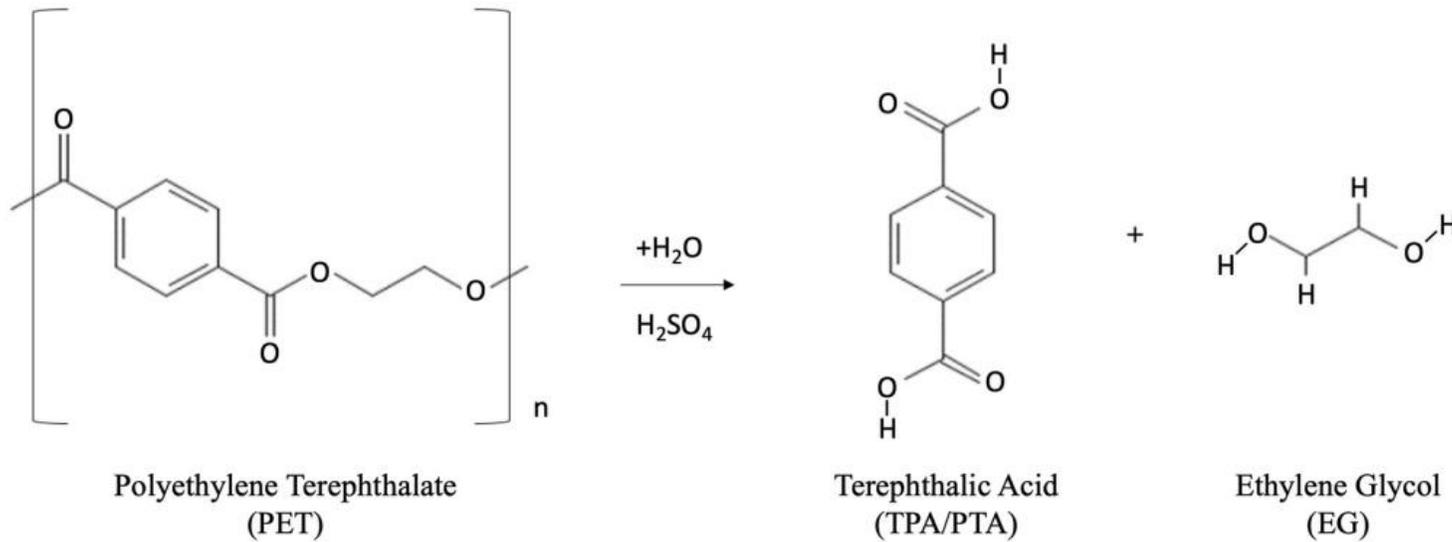
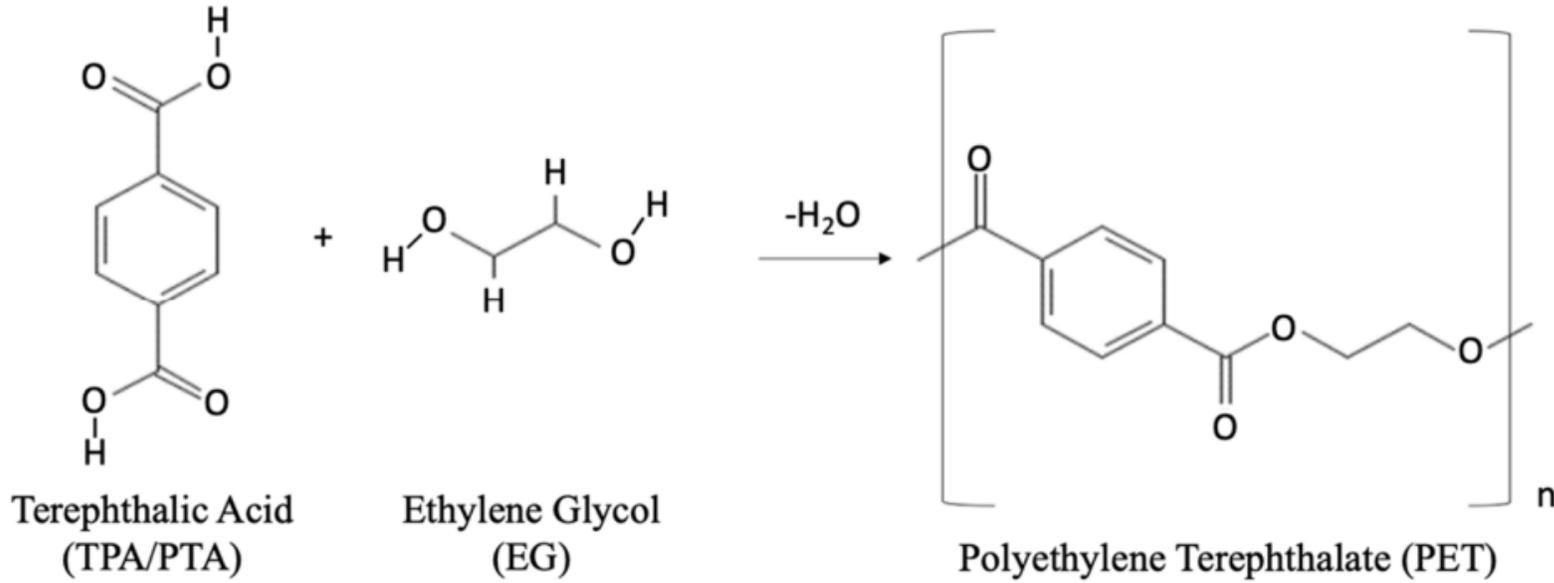
1. Гидрирование в среде водорода при температуре 450-480 °С и давлении водорода до 40 МПа;
2. Крекинг при температуре 400-600 °С и повышенном давлении с разрушением полимеров, испарением образующихся продуктов, охлаждением паров и получением исходного сырья для производства новых продуктов;
3. Газификация в атмосфере кислорода, водяного пара, диоксида углерода, а также их смеси при температуре 1350-1600 °С и давлении до 40 МПа с получением синтез-газа (смесь монооксида углерода и водорода);
4. Пиролиз при температуре 500-900 °С в бескислородной среде.
5. Рециклинг в сверхкритических флюидах.

Пока на долю химического рециклинга приходится **менее 1%** вторичной переработки пластиков



Вода: 374 °С и 217 атм
Метанол: 240 °С и 78 атм
Этанол: 241 °С и 63 атм
Аммиак: 132 °С и 108 атм

Рециклинг ПЭТ



Проблема микропластика

Микропластиком называют частицы полимерных отходов размером менее 5 мм.

1. Любые отходы из пластика в конечном итоге продуцируют микропластик
2. Измерять концентрацию микропластика в числе частиц на единицу объема не имеет смысла.



3. В зависимости от размера, частицы микропластика по-разному воздействуют на живые организмы. В диапазоне от 5 мкм до 5 мм это, в основном, механическое воздействие. При размере частиц от 50 нм до 5 мкм возможно проникновение частиц в кровь, при меньших размерах они могут проникать через клеточные мембраны.
4. Вред собственно микропластика для живых организмов не доказан. В естественных водных средах поверхность частиц микропластика покрывается многочисленными поверхностно-активными соединениями – так же, как и поверхность неорганических частиц (например, песка). Поэтому иммунный ответ организма на микропластик будет схожим с таковым для микрочастиц песка, с которыми многие организмы сосуществуют сотни миллионов лет.
5. Возможно вредное воздействие частиц микропластика за счет концентрирования на их поверхности вредных веществ, которые затем кооперативным образом высвобождаются при попадании внутрь живого организма. Данный вопрос требует тщательного научного исследования.

Характеристики размера и формы частиц для каждого пластика, содержащегося в бутилированной воде.

Распределение по размерам (A-G):

A – полиамид (PA66);

B – полипропилен (PP);

C – полиэтилен (PE);

D – полиметилметакрилат (PMMA);

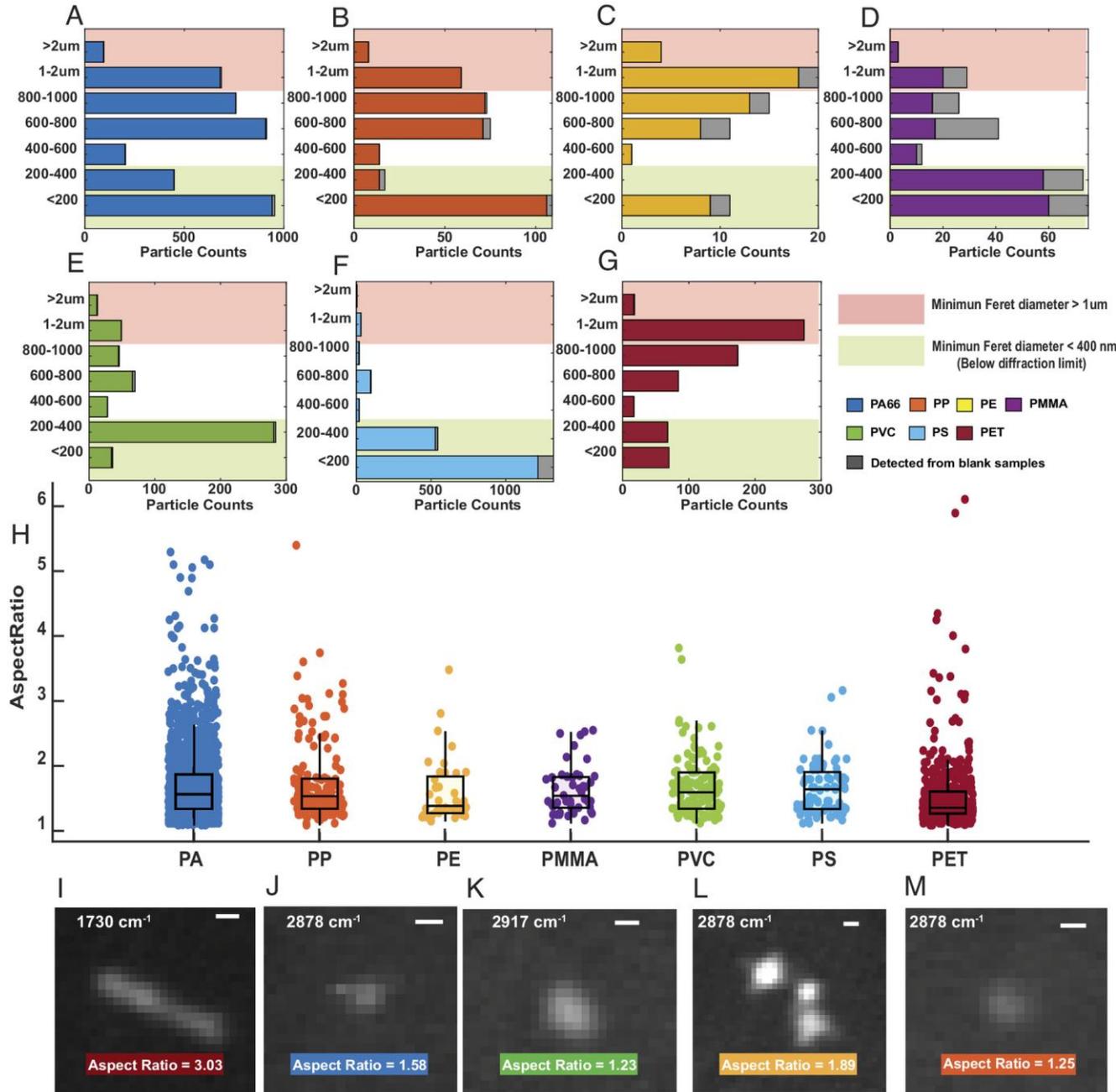
E – поливинилхлорид (PVC);

F – полистирол (PS);

G – полиэтилентерефталат (PET).

Розовая область соответствует микропластикам, зеленая область – наночастицам пластика.

Распределение по форме обнаруженных частиц для каждого пластика, измеренное по соотношению сторон (I-M)



Rapid single-particle chemical imaging of nanoplastics by SRS microscopy
 Naixin Qian, Xin Gao, Xiaoqi Lang, Huiping Deng, Teodora Maria Bratu,
 Qixuan Chen, Phoebe Stapleton, Beizhan Yan, Wei Min
 PNAS, v.121(3), e2300582121, 2024

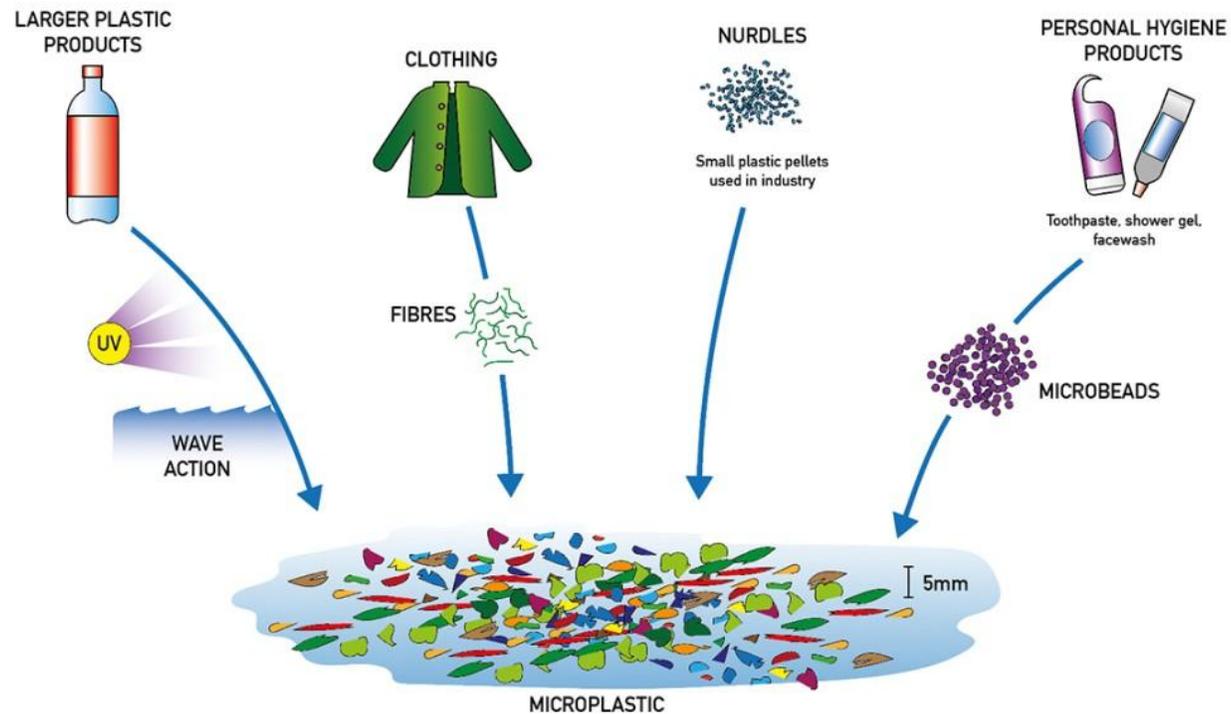
Основные источники микропластика

в окружающей среде:

~~— Пластиковые пакеты?~~

~~— Одноразовая посуда?~~

~~— Пленка при строительстве и на полях?~~



- волокна синтетических тканей, которые попадают в окружающую среду при **стирке одежды (35%)**;
- частички эластомеров, которые возникают из-за трения при **контакте автомобильных шин с дорогой (28%)**.

Поэтому довольно бессмысленно бороться с микропластиком запретом одноразовых пакетов, посуды. Тем более невозможно отказаться от одноразовых шприцов, диализных мембран и т.д.