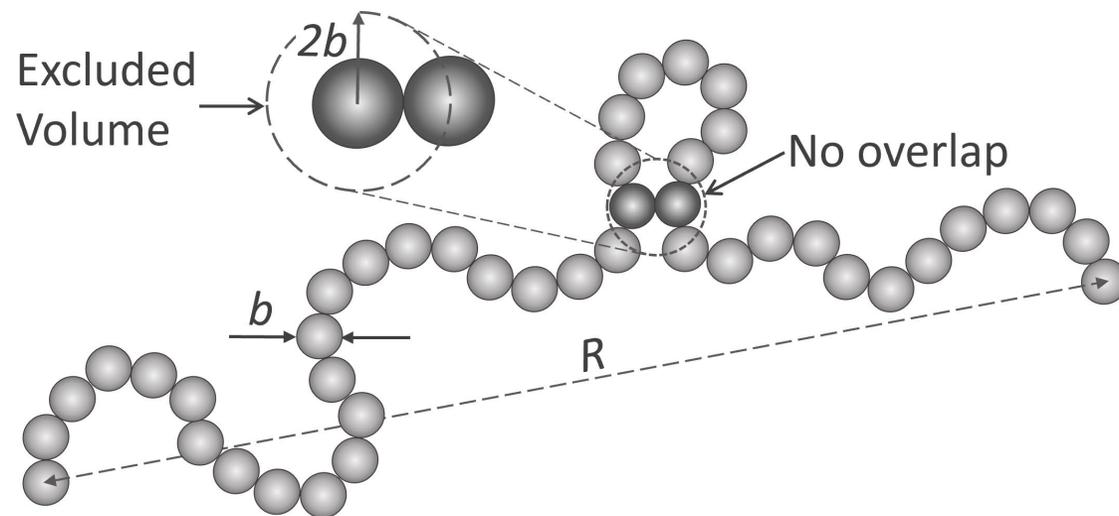


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



Объемные взаимодействия

Контрольные вопросы по предыдущей лекции:

1. Какие бывают механизмы гибкости полимеров?
2. Что такое идеальная полимерная цепь? Каков ее размер?
3. Что такое сегмент Куна? Персистентная длина? Как они соотносятся?
4. Какая вероятность цепочки длиной N иметь расстояние между концами R ?
5. Чему равна объемная доля полимера внутри идеального клубка?
6. Что такое свободная энергия? Чему она равна для идеального клубка?
7. Чему равна упругость полимерной сетки при одноосном растяжении?

Свойства гауссовых конформаций

траектория случайного блуждания = конформация идеальной цепи

Может ли цепочка «вытянуться в струнку»?

Да, но вероятность очень мала.

Все конформации имеют одинаковую энергию и равновероятны.

Вероятность цепочки длиной N иметь расстояние между концами R :

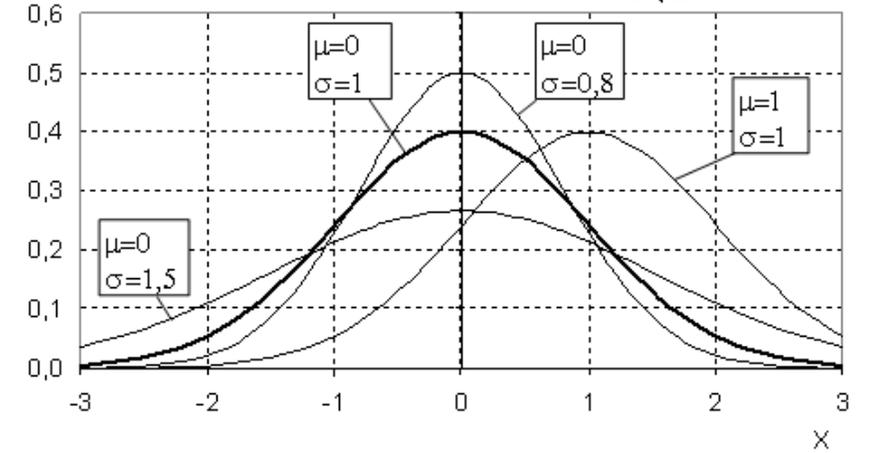
$$P_N(R) = \left(\frac{2\pi N a^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3R^2}{2Na^2} \right)$$

3D
3
2
3
R²
2
N
a²
σ²

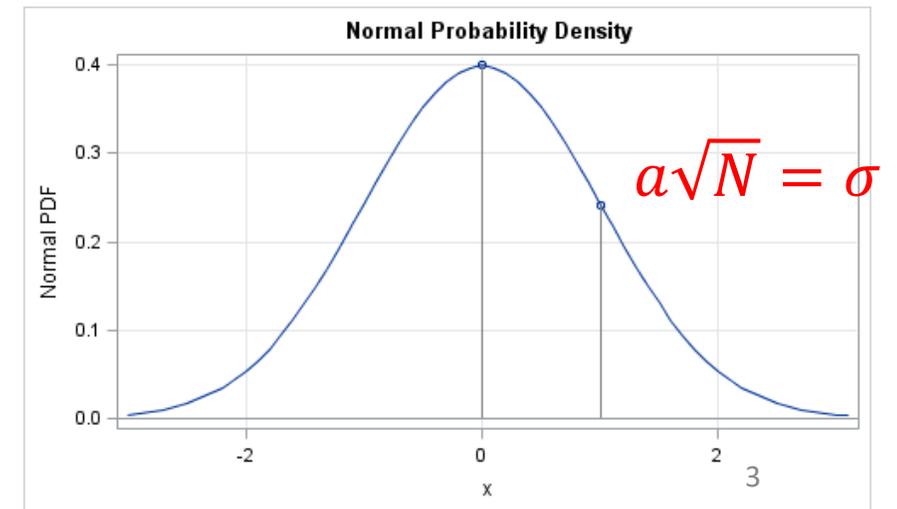
В модель-независимом виде:

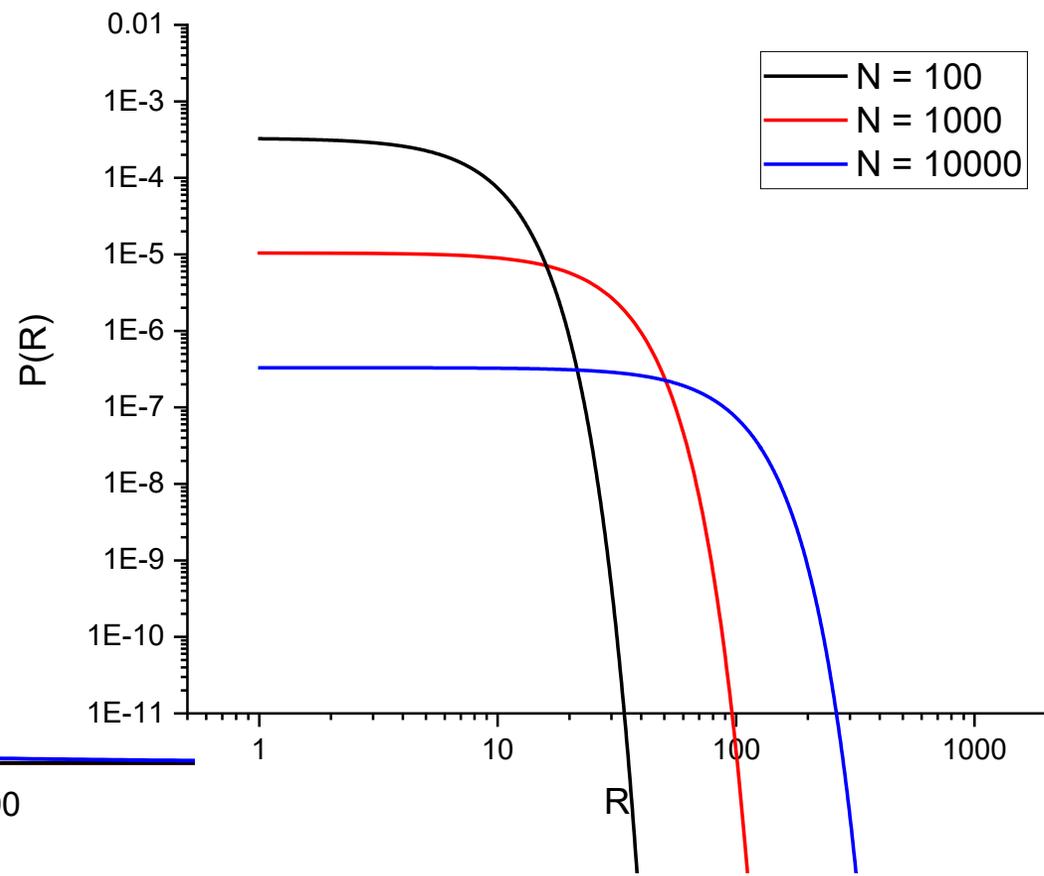
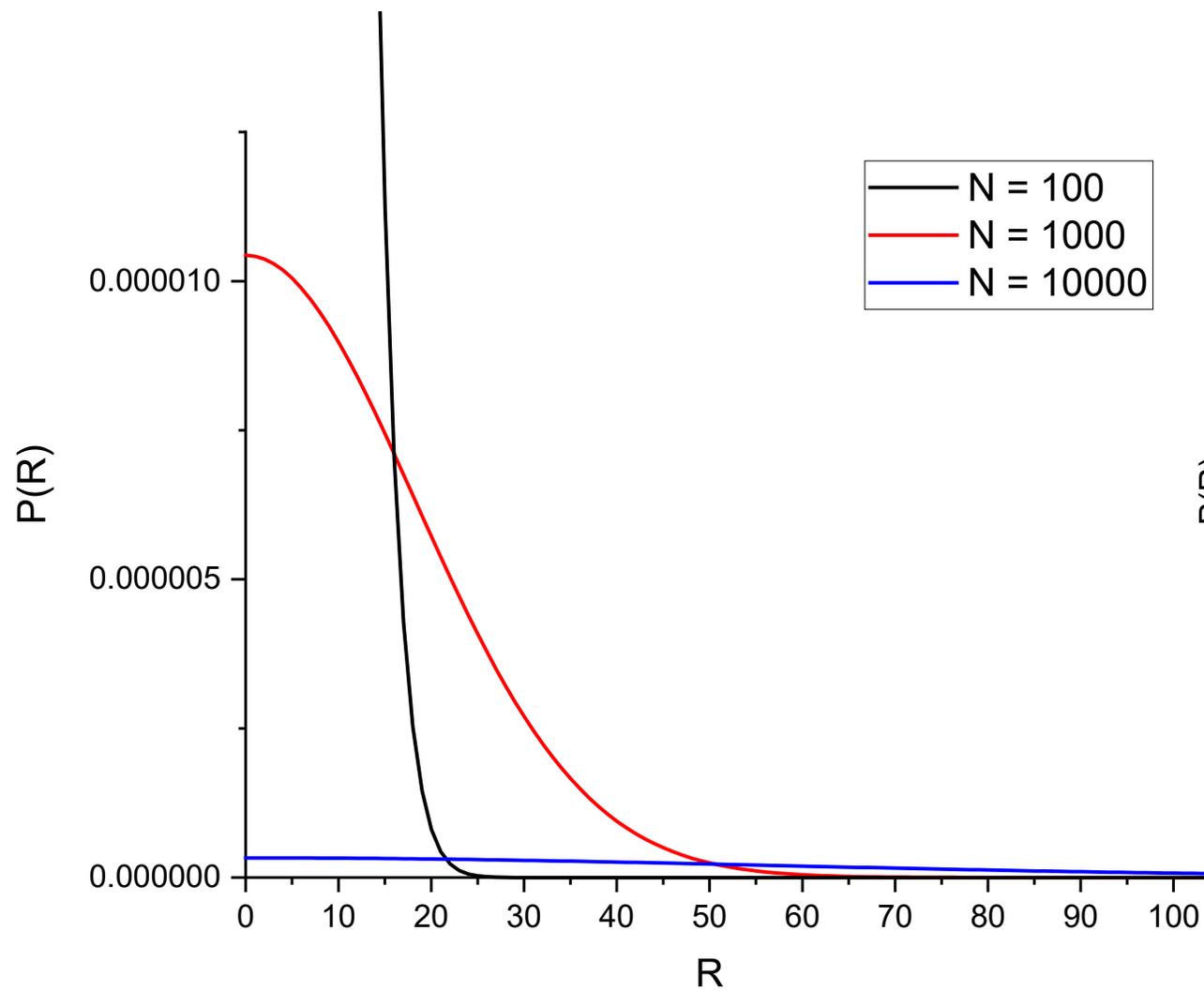
$$P_N(R) = \left(\frac{2\pi \langle R^2 \rangle}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right)$$

Распределение Гаусса

$$\varphi(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$


Единичный эксперимент – распределение Бернулли.
 n экспериментов - Биноминальное распределение.
 $n \rightarrow \infty$ – Нормальное (Гауссово) распределение





Общий вид кривой напряжение деформация

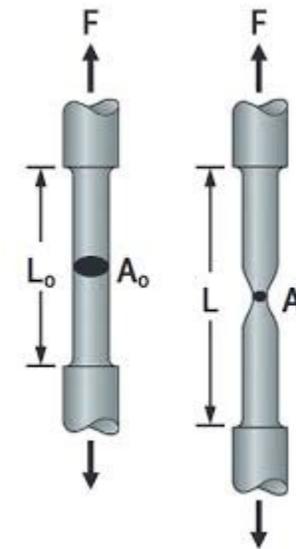
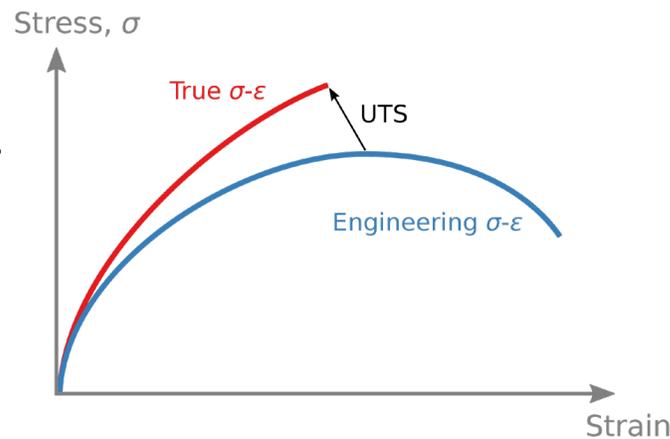
ВВ: следует различать истинное и условное напряжение/деформацию.

«True stress» σ_t - учитывает изменение сечения по мере деформации.

«Engineering stress» σ_e - считая исходное сечение неизменным.

Они связаны соотношением: $\sigma_t = \sigma_e(1 + \varepsilon_e)$, $\varepsilon_t = \ln(1 + \varepsilon_e)$

Обычно используются “инженерные” напряжение и деформация, их проще считать и измерять.



Итак, разница энтропии $\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$, при одноосной деформации $\Delta S = -\frac{k_B}{2} \nu V (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$.

$$\text{Сила } f = -T \frac{\Delta S}{\Delta a_x} = -\frac{T}{a_{0x}} \frac{\partial S}{\partial \lambda}$$

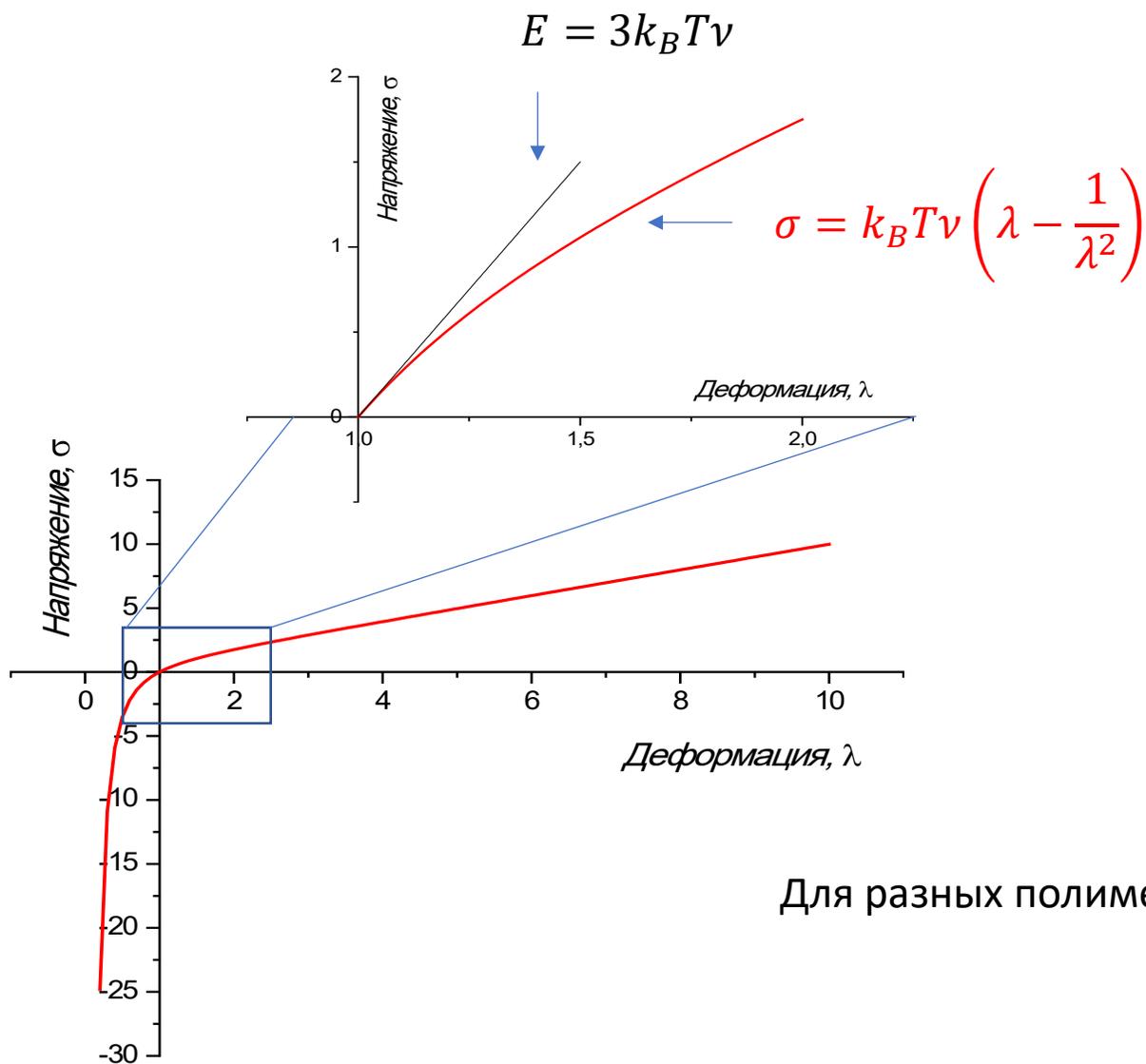
$$\text{Инженерное напряжение } \sigma = \frac{f}{a_{0y}a_{0z}} = -\frac{T}{a_{0x}a_{0y}a_{0z}} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = -\frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial \lambda} = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\text{При малых деформациях: } \lambda \approx 1, \lambda - 1 \approx 0, \Rightarrow \lambda - \frac{1}{\lambda^2} = (\lambda - 1) + \frac{(\lambda+1)(\lambda-1)}{\lambda^2} \approx 3(\lambda - 1)$$

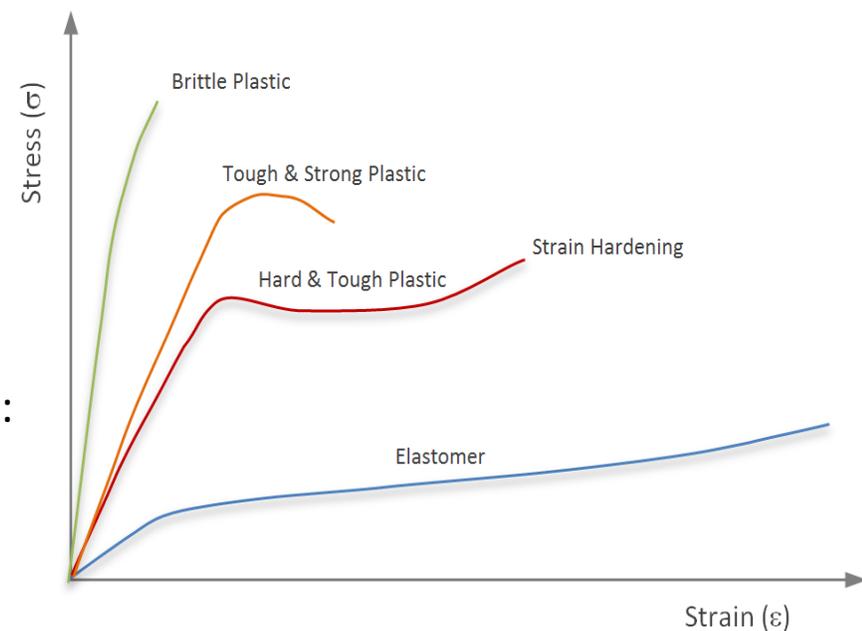
$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta l/l_0}$

$$\sigma = 3k_B T \nu (\lambda - 1), \text{ модуль Юнга } E = 3k_B T \nu$$

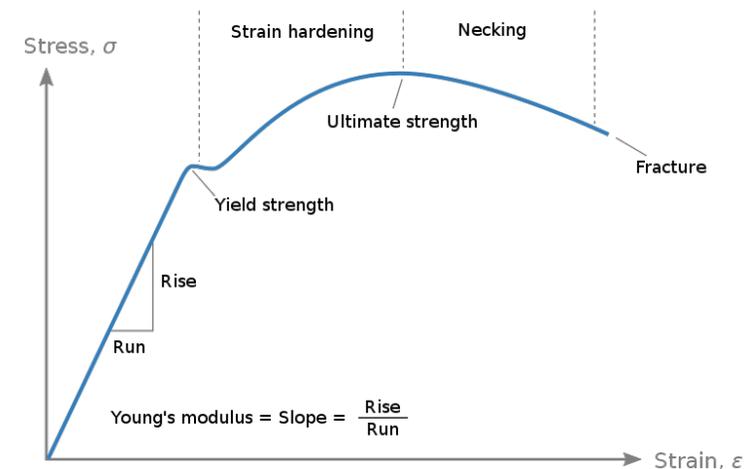
Общий вид кривой напряжение деформация



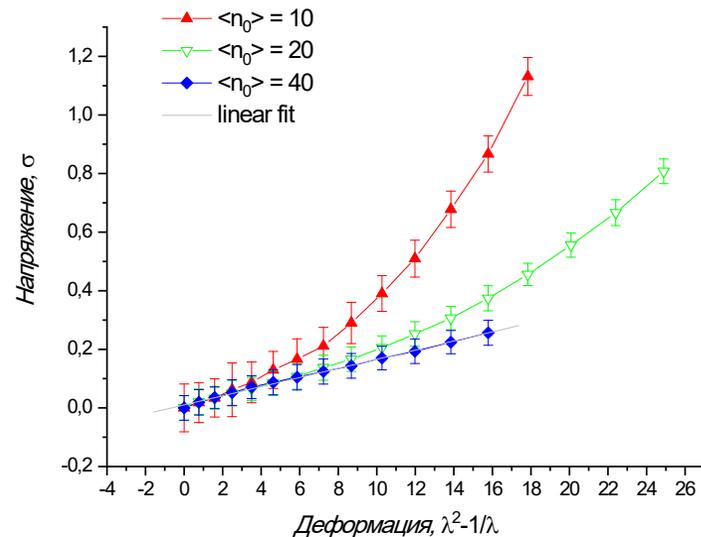
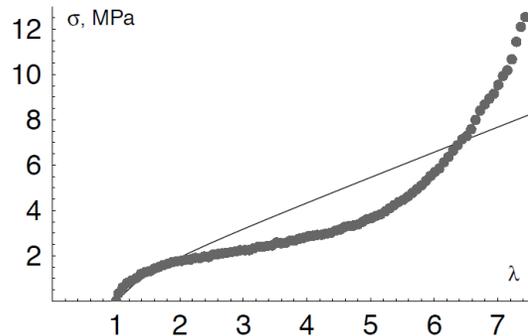
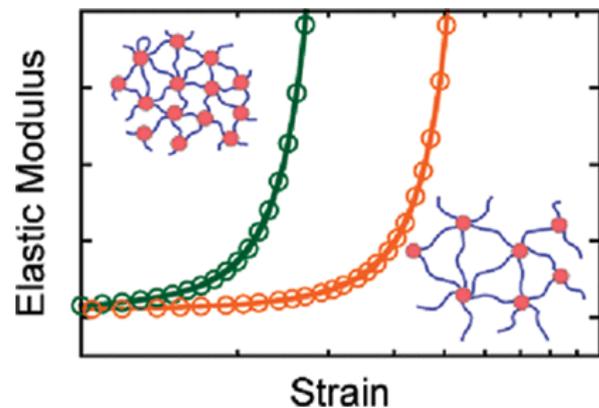
Для разных полимеров:



Классическая кривая для металлов:



Сравнение с экспериментальными данными

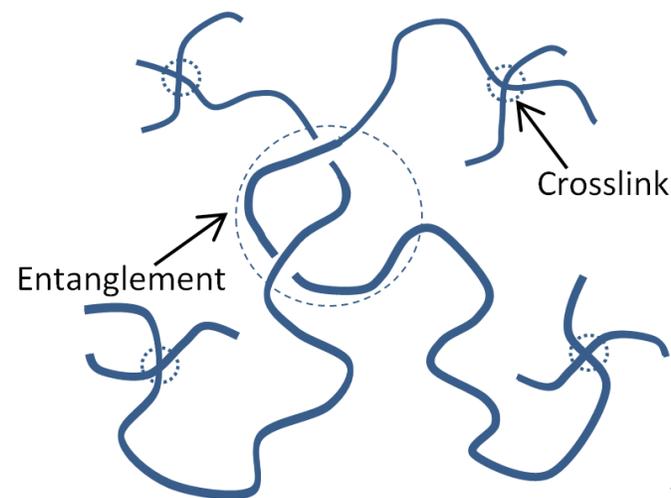
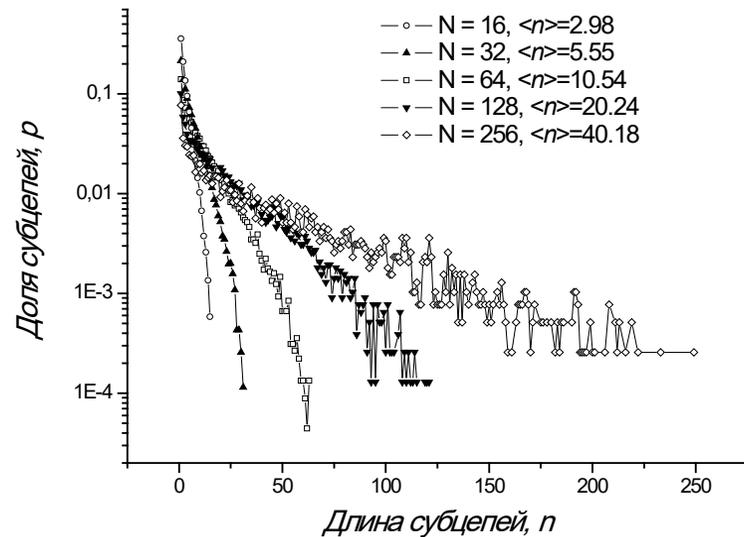
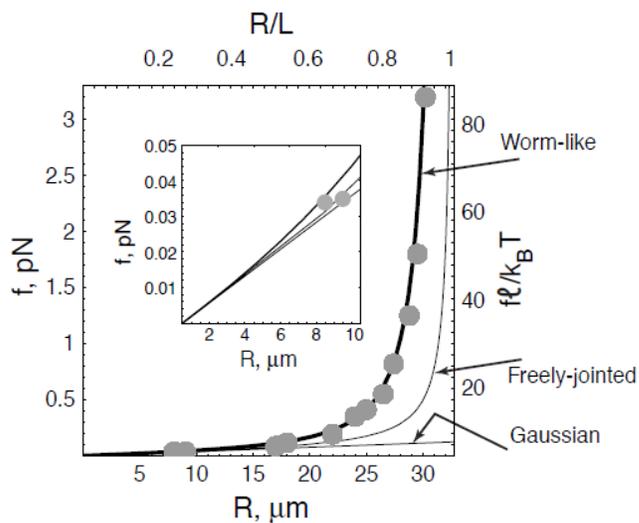


Причины расхождения:

1) Сильное вытягивание

2) дисперсность по субцепям: много коротких цепей

3) Неучет зацеплений

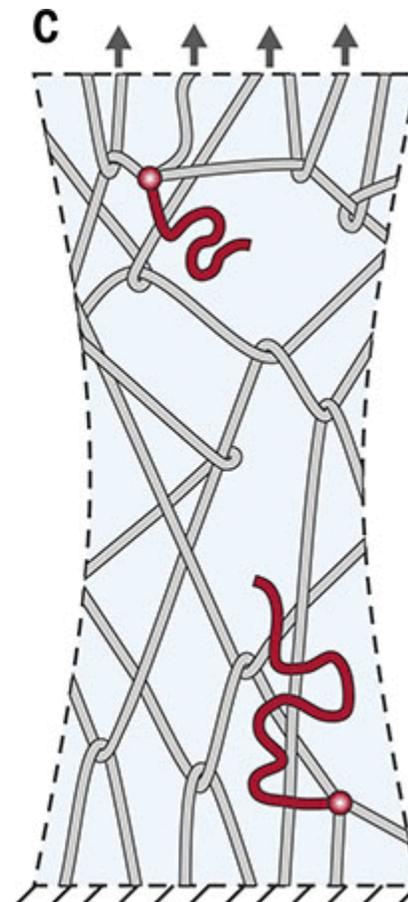
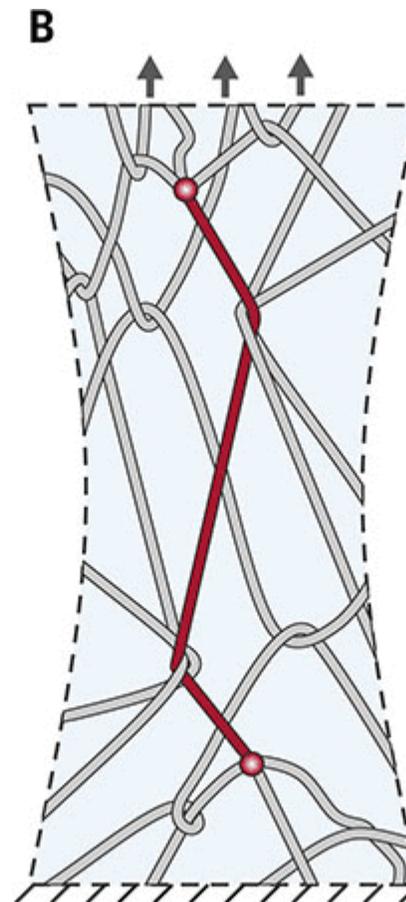
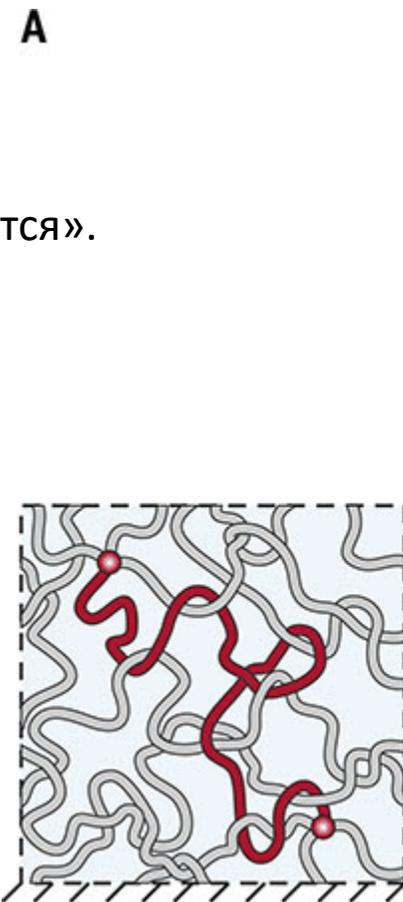
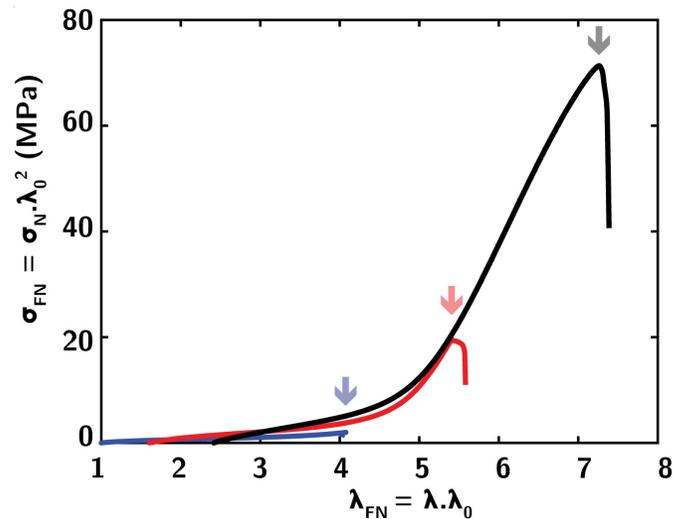


Механизмы хрупкости полимерных сеток

Почему происходит разрушение?

Сетка случайная, очень неравномерная.

Отдельные субцепи натягиваются и «рвутся».



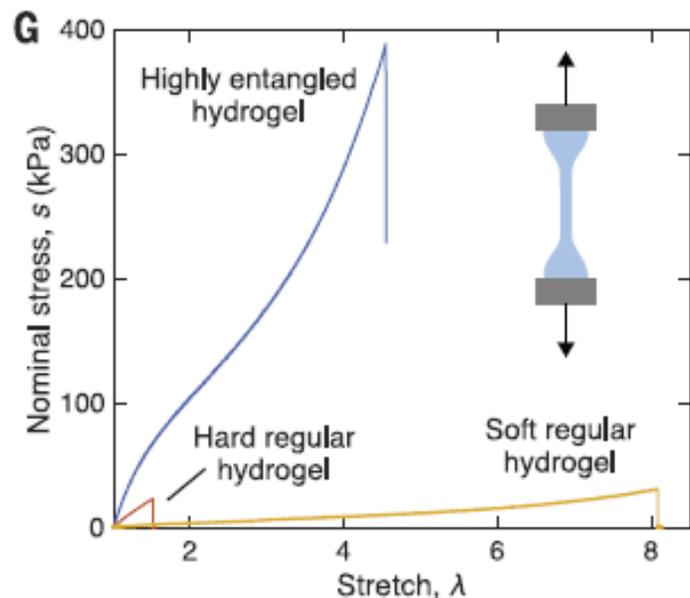
Примеры актуальных научных работ

Science

7 Oct 2021, Vol 374, Issue 6564, pp. 212-216 [DOI: 10.1126/science.abg6320](https://doi.org/10.1126/science.abg6320)

POLYMER SCIENCE

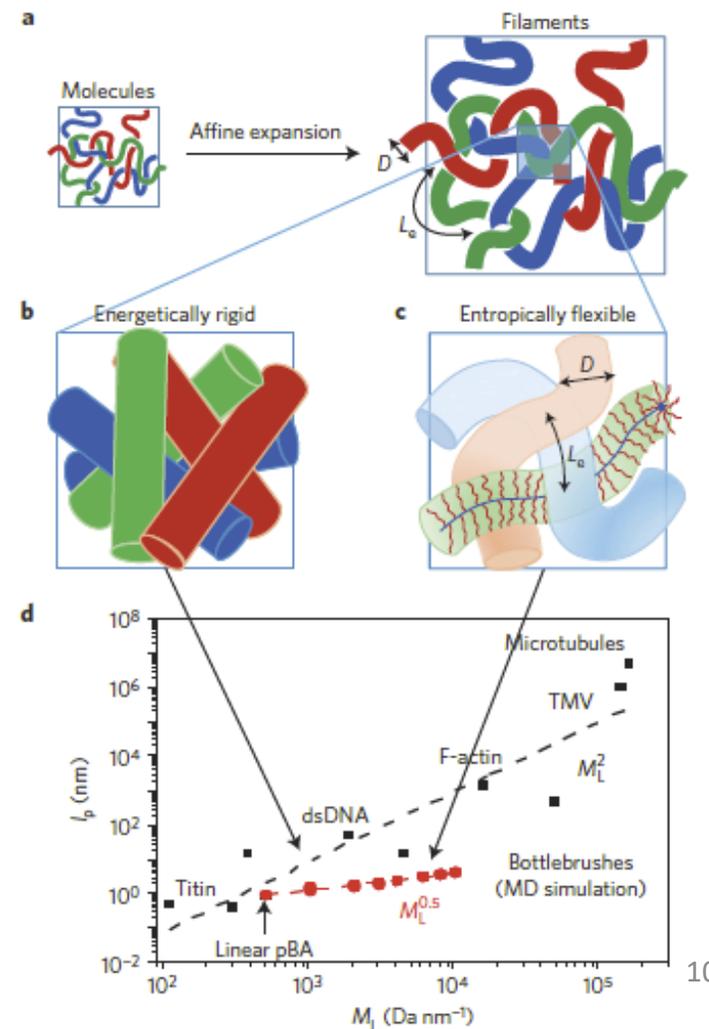
Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links



nature materials

[Nature Materials](https://doi.org/10.1038/nmat4544) volume 15, pages 183–189 (2016)

Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush melts and networks



Задача

Дано:

Модуль упругости каучуковой (изопреновой) резины при комнатной температуре 4.0 МПа.

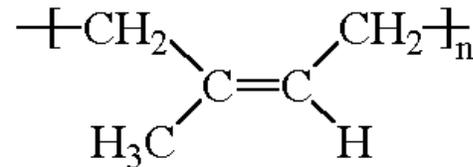
Найти количество звеньев между сшивками.

$$E = 4.0 \text{ Мпа}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$T = 300 \text{ К}$$

$$M_0 = 5 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 68 \text{ а.е.м.}$$



Решение:

$$\text{Плотность сшивок } n = E / 3RT = 4 \times 10^6 \text{ N/m}^2 / (3 \times 8.314 \text{ Nm/mol-K} \times 300 \text{ К}) = 475 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{Длина полимера между сшивками } N_c = \rho / nM_0 = 1000 \text{ kg/m}^3 / (475 \text{ mol/m}^3 \times 68 \text{ а.е.м.}) = 31 \text{ штук}$$

Какие бывают взаимодействия в полимерных системах?

Известные фундаментальные физические взаимодействия:

Вид взаимодействия	Текущее описание теорией	Относительная сила	Зависимость от расстояния	Радиус воздействия
Гравитация	Общая теория относительности (ОТО)	1	$\sim \frac{1}{r^2}$	∞
Слабое	Теория электрослабого взаимодействия (ТЭВ)	10^{25}	$\sim \frac{1}{r}$	10^{-18}
Электромагнитное	Квантовая электродинамика (КЭД)	10^{36}	$\sim \frac{1}{r^2}$	∞
Сильное	Квантовая хромодинамика (КХД)	10^{38}	$\sim r$	10^{-15}

Различные взаимодействия в полимерных системах все являются проявлением электромагнитного взаимодействия!

1. **Исключенный объем**
2. **Ван-дер-Ваальс**
3. **Электростатические взаимодействия**
4. **Гидрофобно-гидрофильные взаимодействия**
5. **Водородные и ионные связи**

Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

Доказал, что агрегатные состояния газа и жидкости базируются на одном физическом принципе (Нобелевская премия 1910 года)

Уравнение состояния
неидеального газа

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Притяжение между молекулами

Исключенный объем

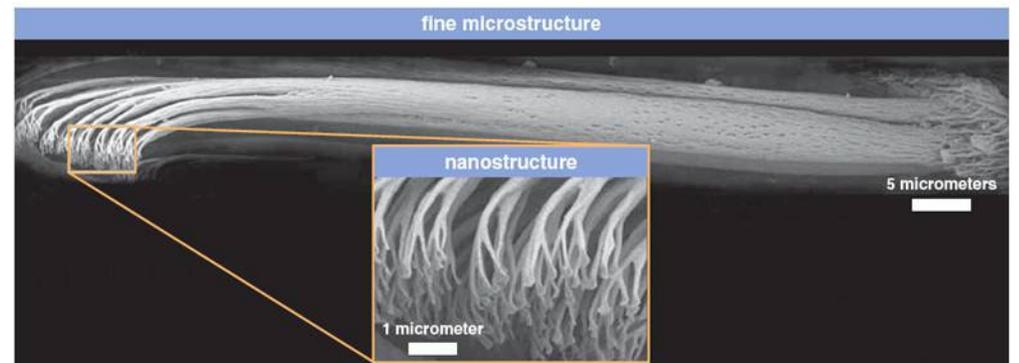
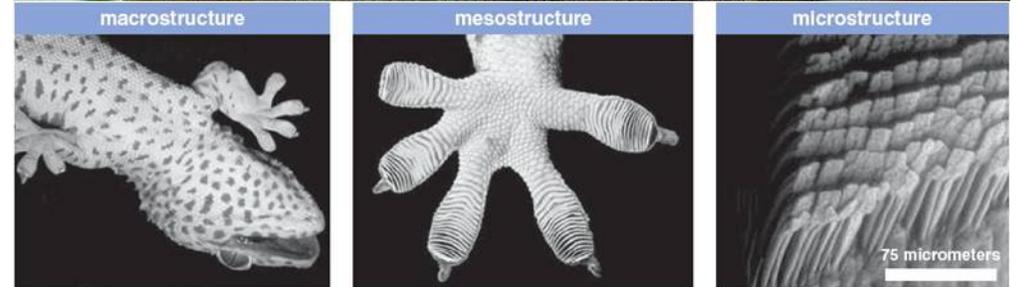
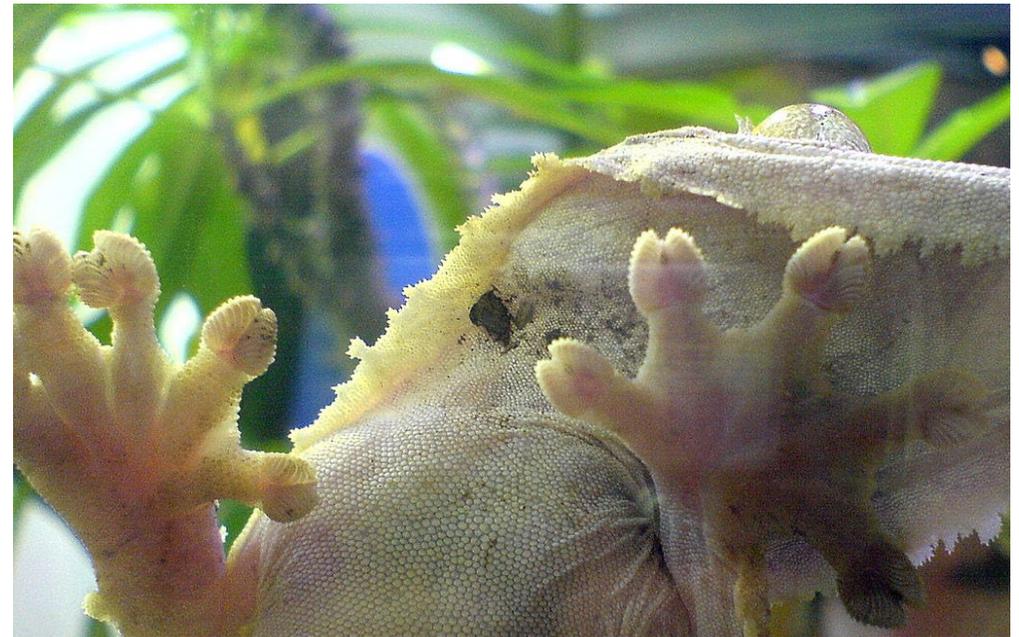
К «Ван-дер-Ваальсовым» силам как правило относят:

1. Отталкивание исключенного объема.
2. Электростатические взаимодействия.
3. Индукционные взаимодействия (между наведенными диполями).
4. Дисперсионные взаимодействия (Лондонские силы).

Основной вклад

Основные свойства взаимодействий Ван-дер Ваальса:

- Слабые (намного слабее чем ковалентные или ионные связи).
- Аддитивны (не насыщаются).
- Всенаправленны (нет выделенного направления).
- Короткодействующие (порядка размера молекулы).
- Не зависят от температуры.



Дисперсионные силы Лондона

Fritz London (1900-1954), в 1930х годах объяснил притяжение между симметричными молекулами и атомами.

С помощью квантовой механики (стационарная теория возмущений второго порядка) вывел закономерность для двух взаимодействующих нейтральных атомов:

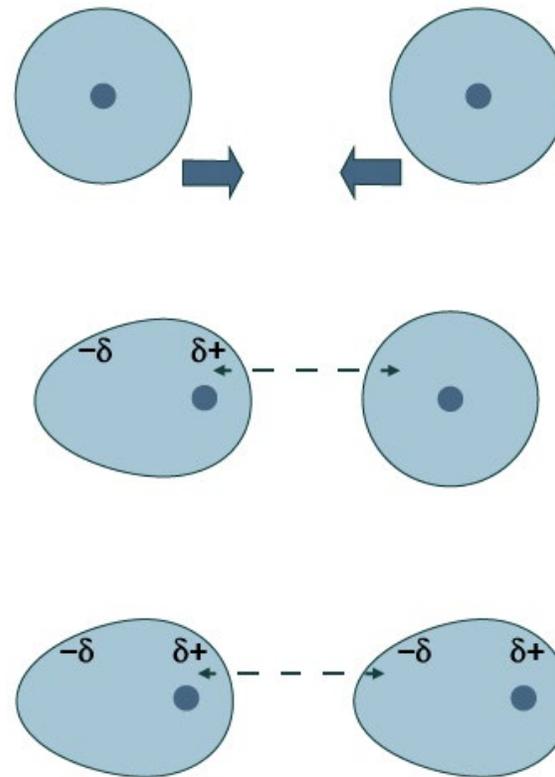
$$E_{disp} = -\frac{C}{r^6}$$

Быстрое спадание

$$C = \frac{3}{2} \alpha_A \cdot \alpha_B \cdot \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B}$$

Поляризуемость

Потенциал ионизации



- Вызваны флуктуациями электронной плотности и соответствующей «моментальным» отклонением электронной плотности в соседних атомах.
- Дисперсионные силы имеют квантовую природу, но относятся к классическим взаимодействиям.

THE GENERAL THEORY OF MOLECULAR FORCES.

By F. LONDON (Paris).

Received 31st July, 1936.

Following Van der Waals, we have learnt to think of the molecules as centres of forces and to consider these so-called *Molecular Forces* as the common cause for various phenomena: The deviations of the gas equation from that of an ideal gas, which, as one knows, indicate the

Более удобный вид учета взаимодействия:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Потенциал Леннарда-Джонса

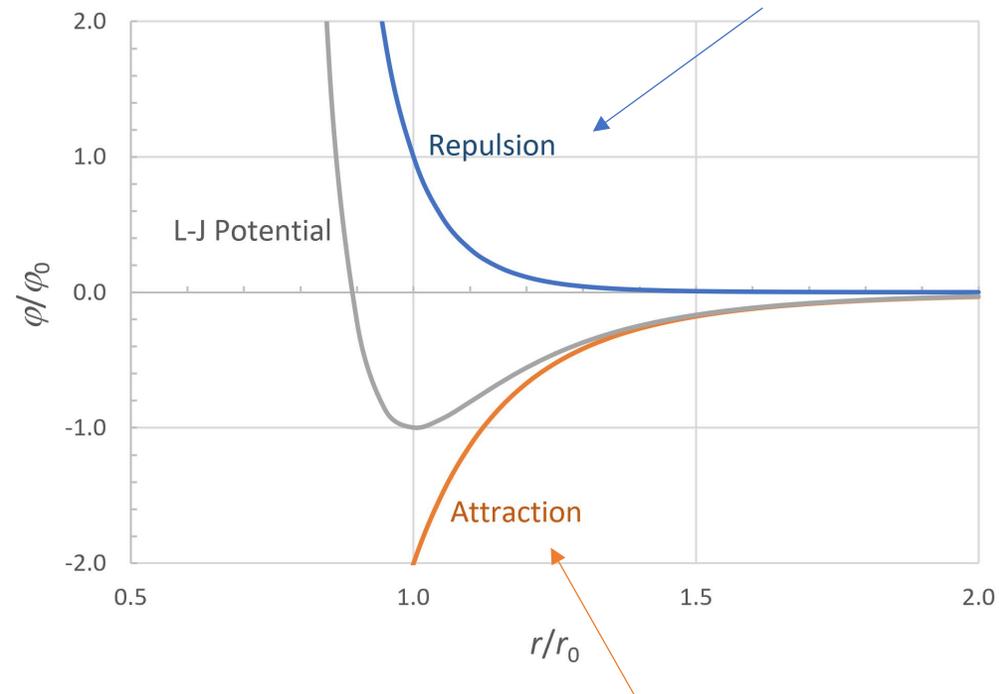


Sir John Edward Lennard-Jones
(1894 - 1954)

Такой простой вид потенциала позволяет описать всю фазовую диаграмму, включая кристаллы и сверхкритику.

перекрытие электронных облаков молекулы

(обменное взаимодействие = исключенный объем)

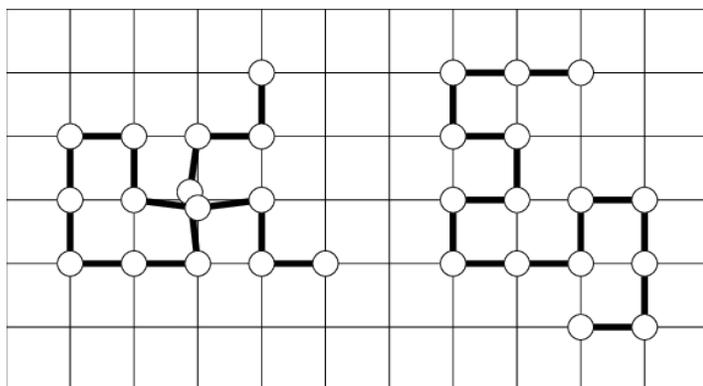
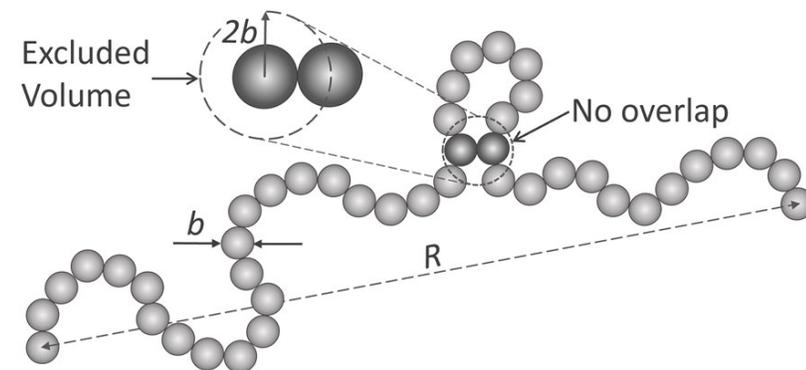


диполь-дипольное индуцированное взаимодействие
(силы Ван-дер-Вальса)

Проблема исключенного объема

Два мономерных звена не могут занимать один и тот же объем, однажды занятый объем «исключается» для других звеньев.

На первый взгляд, это лишь незначительное изменение конформации. Однако: полимерные клубки очень чувствительны к воздействиям, учет исключенного объема приводит к «набуханию» клубка



По аналогии со случайным блужданием проблема исключенного объема переходит в «блуждание без самопересечений» - **self-avoiding walk (SAW)**

Численный способ решить проблему «в лоб» - строить множество траекторий блуждания длиной N , и отбрасывать все у которых есть хотя бы одно пересечение. Таких траекторий будет намного меньше и в среднем они будут более развернутые.

Для характеристики изменений размера клубка введем «коэффициент набухания» α – насколько наблюдаемый размер клубка R отличается от соответствующего

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

$\alpha < 1$

Globule



$\alpha \equiv 1$

Ideal Chain (Gaussian)



$\alpha > 1$

Swollen Chain (SAW)

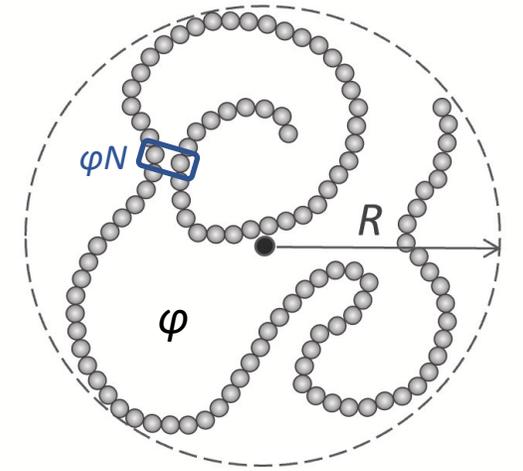


«Подход Флори» набухания полимерного клубка

Концентрация звеньев в идеальном клубке длиной N : $\varphi \sim N^{-\frac{1}{2}}$

Число вероятных «парных» столкновений: $N\varphi \sim N^{\frac{1}{2}}$

Рядом с каждой из N частиц другая частица находится с вероятностью φ



Число «тройных» столкновений $N\varphi^2 \sim 1$ – пренебрежимо мало, остальные еще реже.

Свободная энергия: $F = U - TS$, причем справедливо «вириальное разложение» $U = V k_B T [\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C} + \dots]$
справедливо при $\varphi \ll 1$

энергия взаимодействий $\neq 0$ для цепи с исключенным объемом

«Второй вириальный коэффициент»

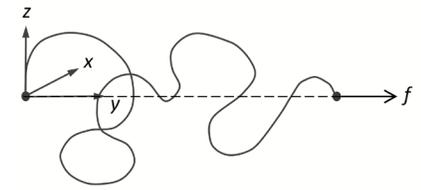
Обычно \mathbf{B} растет с ростом температуры: притяжение ослабевает, играет роль только исключенный объем. При $\mathbf{B} = 0$ – θ -точка (θ -температура) – притяжение компенсируется отталкиванием, цепь становится идеальной.

$\mathbf{B} \approx 0$ – идеальная цепь

$\mathbf{B} > 0$ – набухание

$\mathbf{B} < 0$ – коллапс

«Подход Флори» набухания полимерного клубка



Свободная энергия:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

баланс упругости и набухания

В равновесии $F = \min, \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$

Набухание за счет
исключенного объема

Сопротивление набуханию за
счет энтропийной упругости

$$F(\alpha) = \frac{k_B T B N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + \frac{3}{2} k_B T \alpha^2$$

$$U(\alpha) = V k_B T \varphi^2 B \approx \frac{k_B T B N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3}$$

$$S(\alpha) \approx -\frac{k_B 3R^2}{2Nl^2} = -\frac{3}{2} k_B \alpha^2$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -3 \frac{k_B T B N^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^4} + 3 k_B T \alpha = 0$$

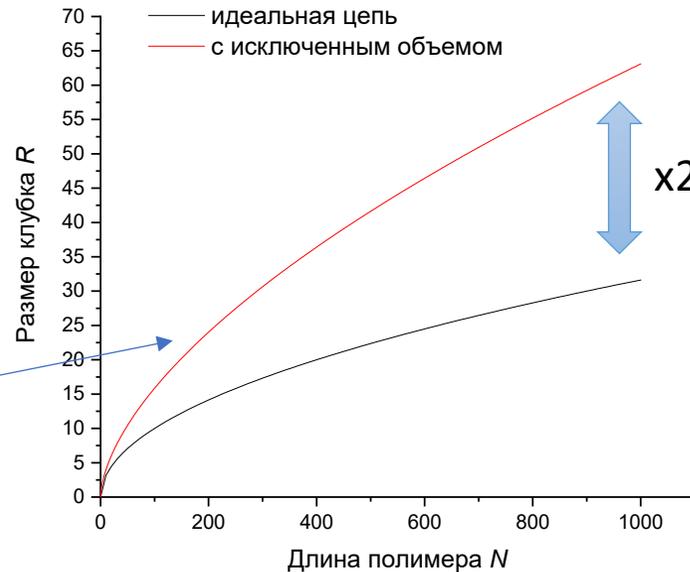
$$V \approx R^3$$

$$\varphi \approx \frac{N}{R^3}$$

$$R \approx \alpha l N^{\frac{1}{2}}$$

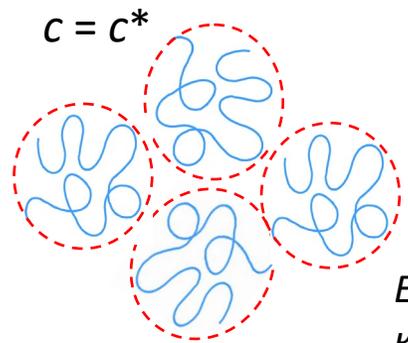
$$\alpha_{eq} = \left(\frac{N^{\frac{1}{2}} B}{l^3} \right)^{\frac{1}{5}} \sim N^{\frac{1}{10}}$$

$$R \approx \alpha R_0 \sim N^{\frac{1}{10}} N^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{3}{5}}$$



Коэф. набухания не константа, он
зависит от длины цепи.

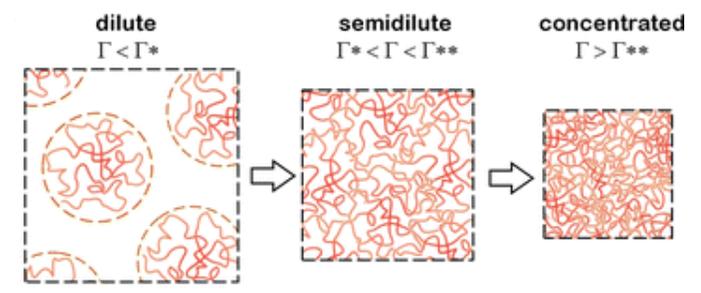
Концентрированные полимерные растворы и теорема Флори



$$c^* \sim \frac{N}{R^3} \sim N^{-\frac{4}{5}}$$

Очень маленькие концентрации, почти $1/N$

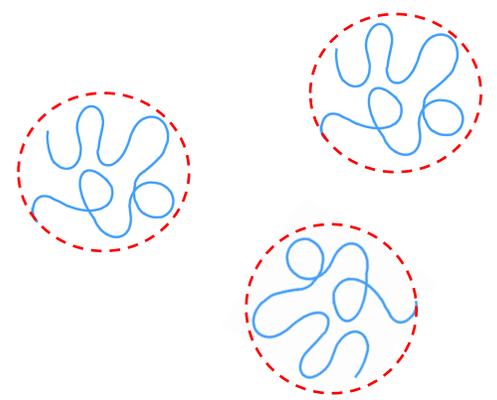
Если при набухании клубок увеличил размер вдвое, то концентрация перекрытия изменилась на порядок.



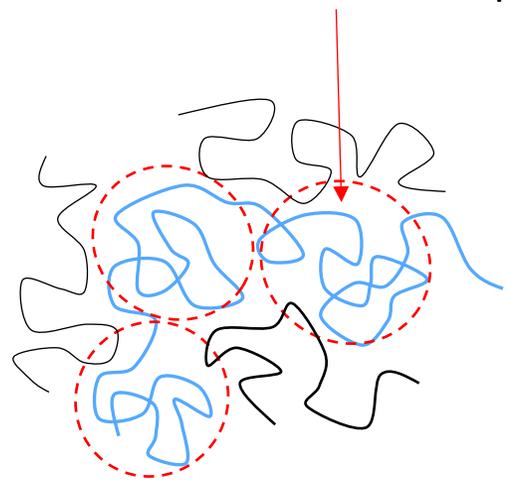
Что происходит при превышении концентрации c^* ? Цепи начинают мешать набухнуть друг-другу.

Но вначале это заметно только на больших масштабах, больших чем характерный «блоб».

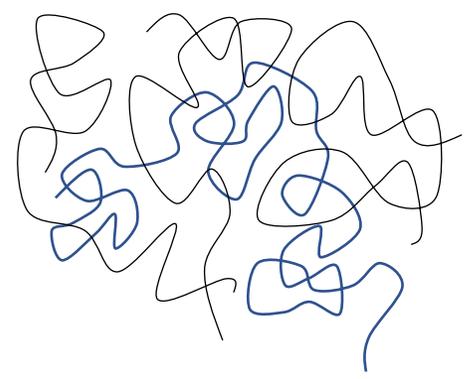
«Блоб» - характерный участок цепи длиной g^* и размером ξ^*



c^*

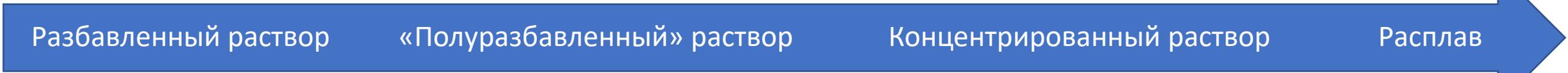


c^{**}



Теорема Флори:
в расплаве все цепи
становятся
«идеальными»

100%



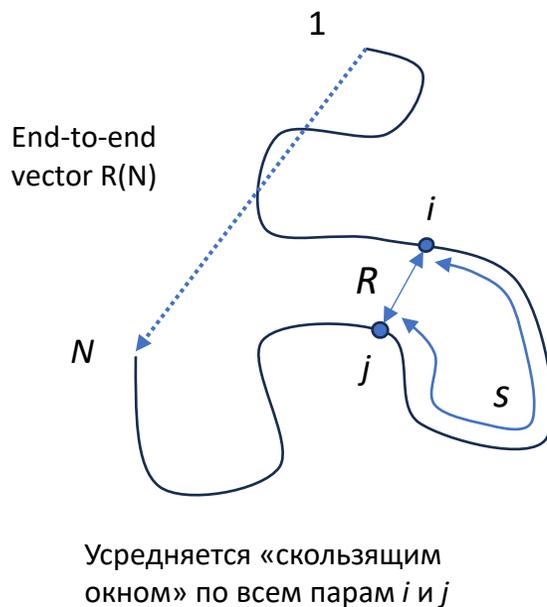
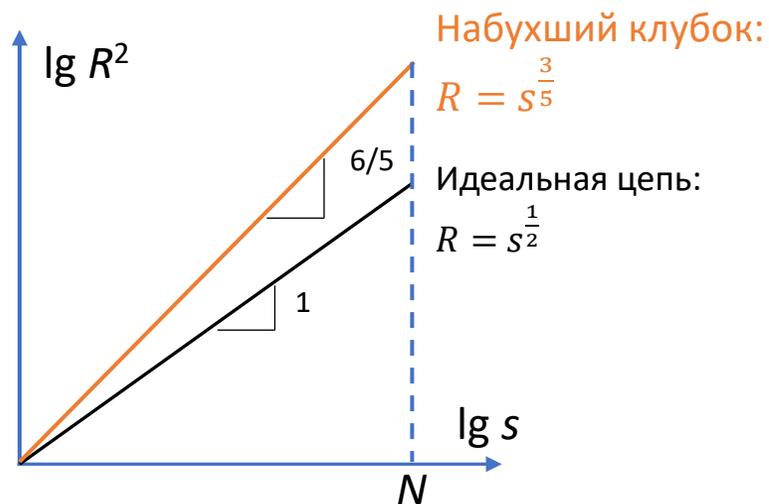
Разбавленный раствор

«Полуразбавленный» раствор

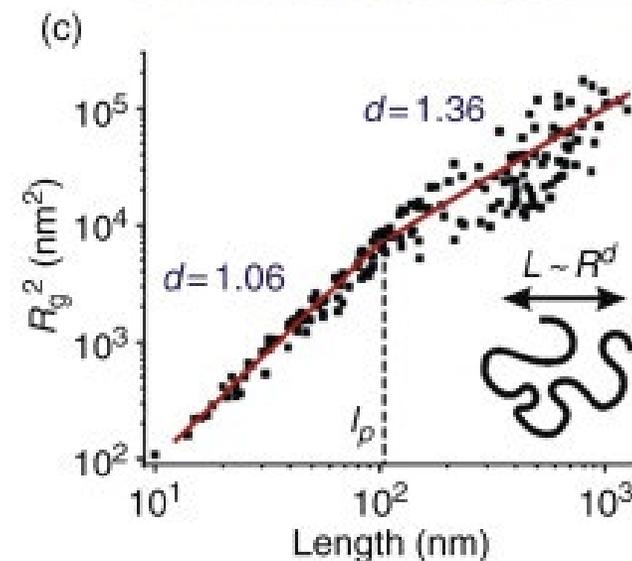
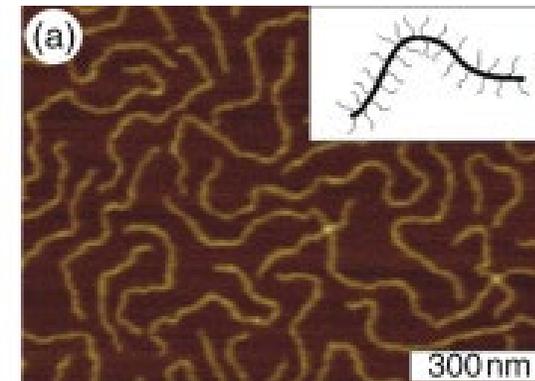
Концентрированный раствор

Расплав

Важная характеристика конформации полимерной цепи:
 график $R(s)$ – зависимость пространственного расстояния от расстояния вдоль по цепи.



Пример:



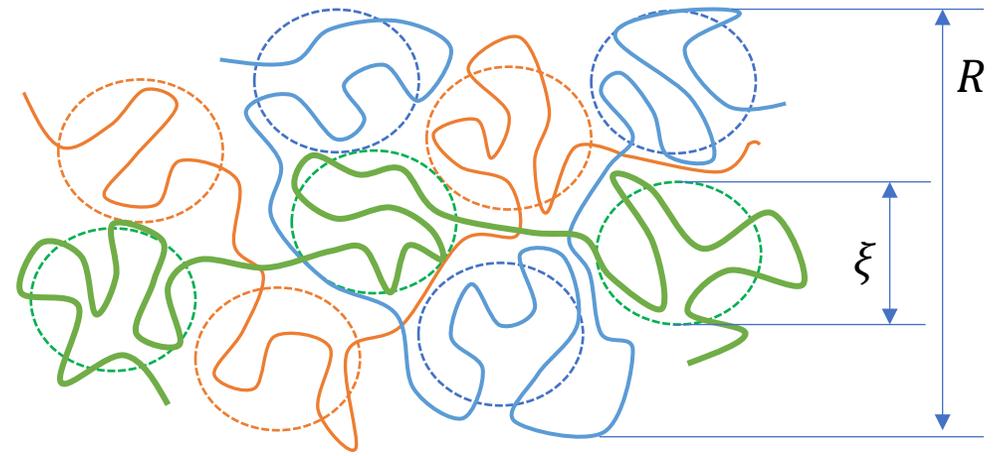
Как происходит переход от набухшего к «гауссовому» клубку?

Скачком? Угол наклона плавно меняется? Нет. На кривой возникает «излом», соответствующий концентрационному блобу.

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: $\varphi = \frac{g}{\xi^3}$

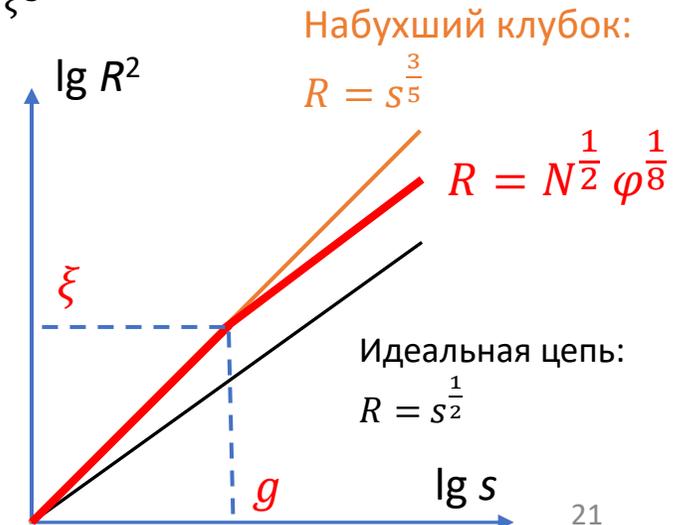
Выразим ξ через φ : $g = \varphi \xi^3$, $\xi = g^{\frac{3}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}} \xi^{\frac{9}{5}}$, $\xi^{-\frac{4}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}}$, $\Rightarrow \xi = \varphi^{-\frac{3}{4}}$

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



Контрольные вопросы

1. Чему равен модуль упругости резины при малых деформациях?
2. Какие причины вызывают отклонение реальных измерений от теоретической зависимости?
3. Какой вид имеет потенциал Леннард-Джонса? Чему соответствуют его ветви?
4. Что такое коэффициент набухания?
5. Что такое вириальное разложение?
6. Что означает и какие значения может принимать второй вириальный коэффициент?
7. Чему равен размер набухшего полимерного клубка?
8. Чему равна концентрация перекрывания для набухших полимерных клубков?
9. Что такое «блб» в полуразбавленном растворе? Как вывести его размер?
10. О чем говорит теорема Флори?

На следующей лекции: переход клубок-глобула

Рассмотрим теперь случай притяжения: $\mathbf{B} < 0$ ($T < \theta$).

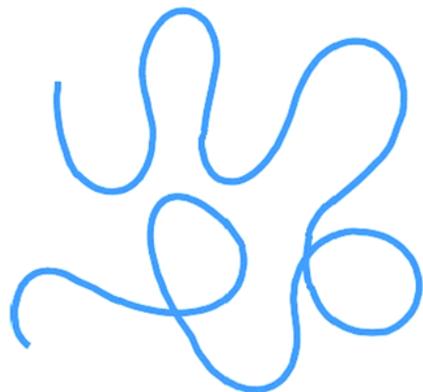
В этом случае надо рассматривать следующее приближение вириального разложения, обычно $\mathbf{C} > 0$.

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha)$$

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

Энергетический вклад:

$$U(\alpha) \sim R^3 k_B T (\varphi^2 \mathbf{B} + \varphi^3 \mathbf{C}) \sim k_B T \left[\frac{N^{\frac{1}{2}} \mathbf{B}}{l^3 \alpha^3} + \frac{\mathbf{C}}{l^6 \alpha^6} \right]$$



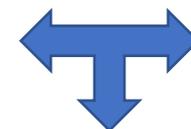
coil



globule

Энтропийный вклад:

Набухший клубок



Глобула

Идеальная цепь