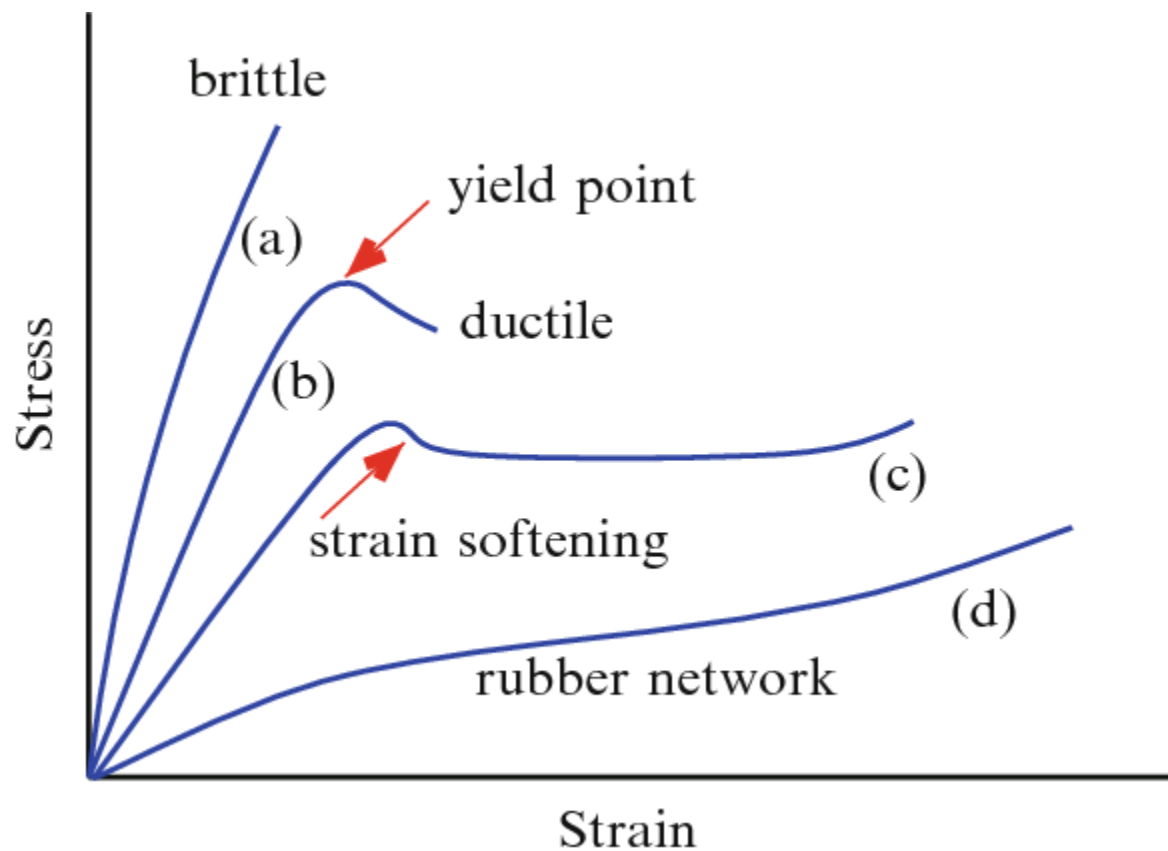


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.



Механика и реология.

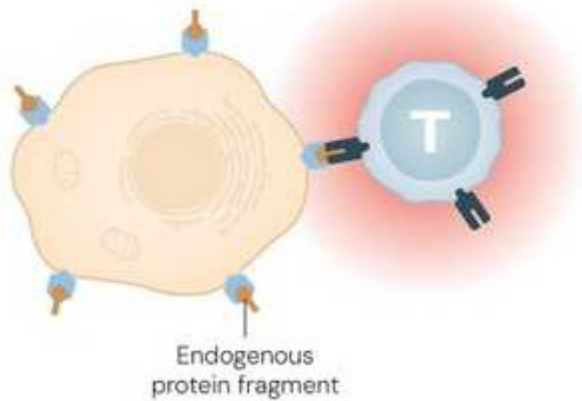
Нобелевская премия по физиологии и медицине

Мэри Брунков (Институт системной биологии, Сиэтл), Фреду Рамсделлу (Институт иммунотерапии рака Паркера, Сан-Франциско), Шимон Сакагучи (Университета Осаки)

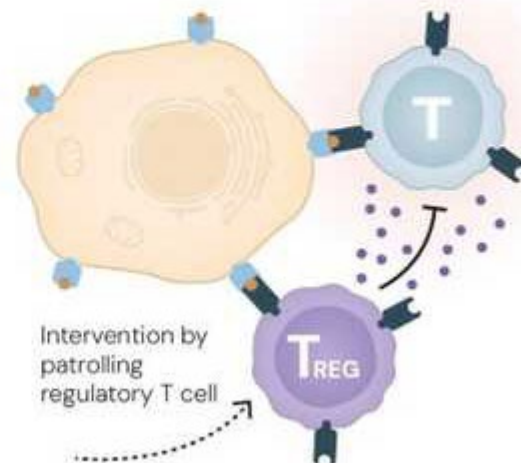
«за новаторские открытия, касающиеся периферической иммунологической толерантности, которая предотвращает нанесение вреда организму со стороны иммунной системы»

How regulatory T cells protect us

1 A T cell that has slipped through the test in the thymus reacts to a fragment from one of the body's proteins.



2 Regulatory T cells discover that the attack is a mistake and calm it down. This prevents autoimmune diseases.



Приложения:

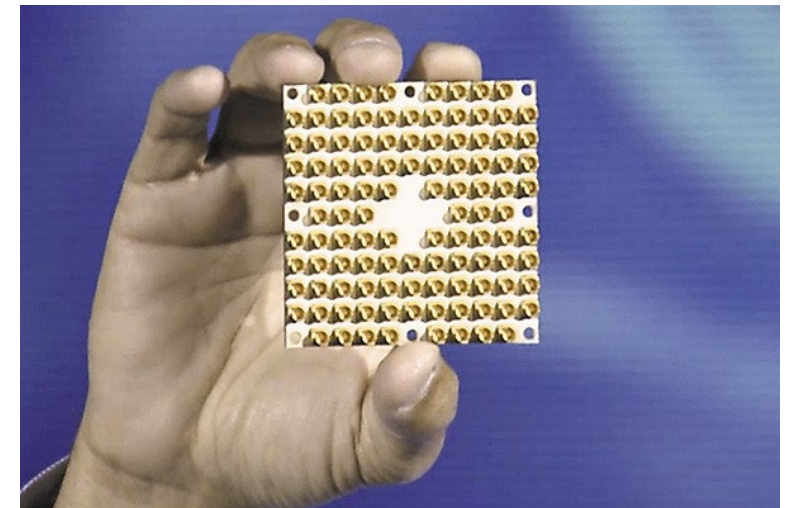
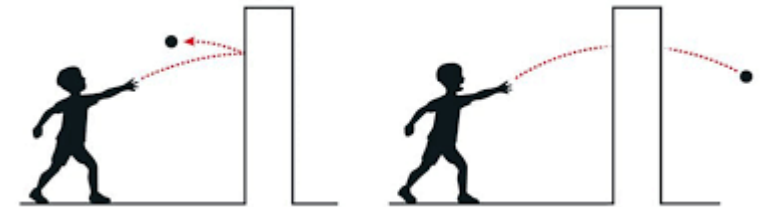
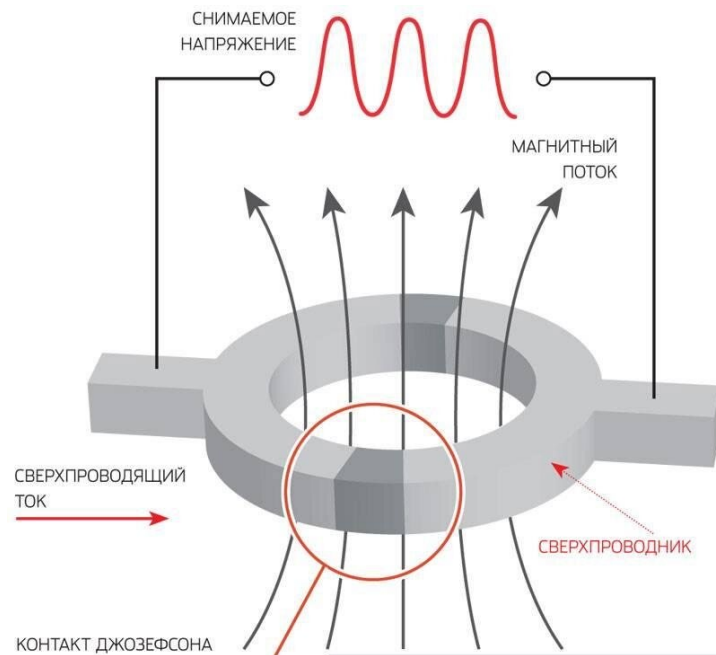
- периферическую толерантность надо усиливать, чтобы бороться с аутоиммунными заболеваниями.
- периферическую толерантность надо ослаблять, чтобы помогать организму бороться с раком.

Нобелевская премия по физике в 2025 году

Джону Кларку, Мишелю Деоре и Джону Мартинису (Калифорнийский университет, а также Йельский университет)

«за открытие макроскопического квантово-механического туннелирования и квантования энергии в электрической цепи»

Каков максимальный размера системы, способной продемонстрировать квантово-механические эффекты?



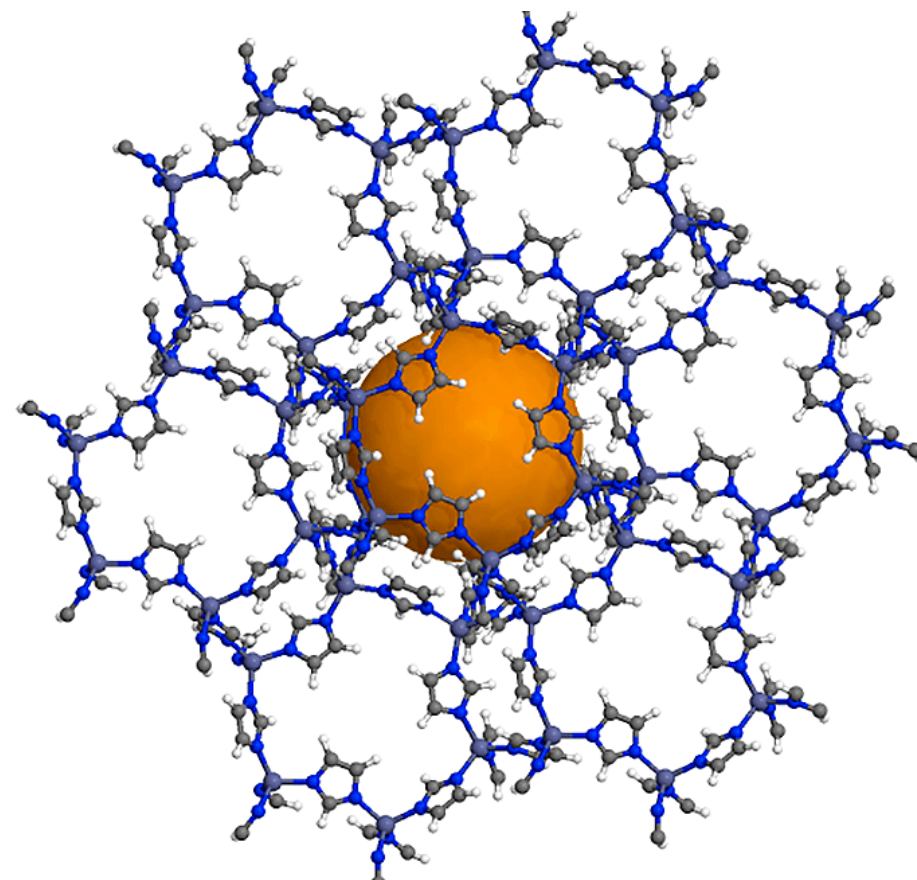
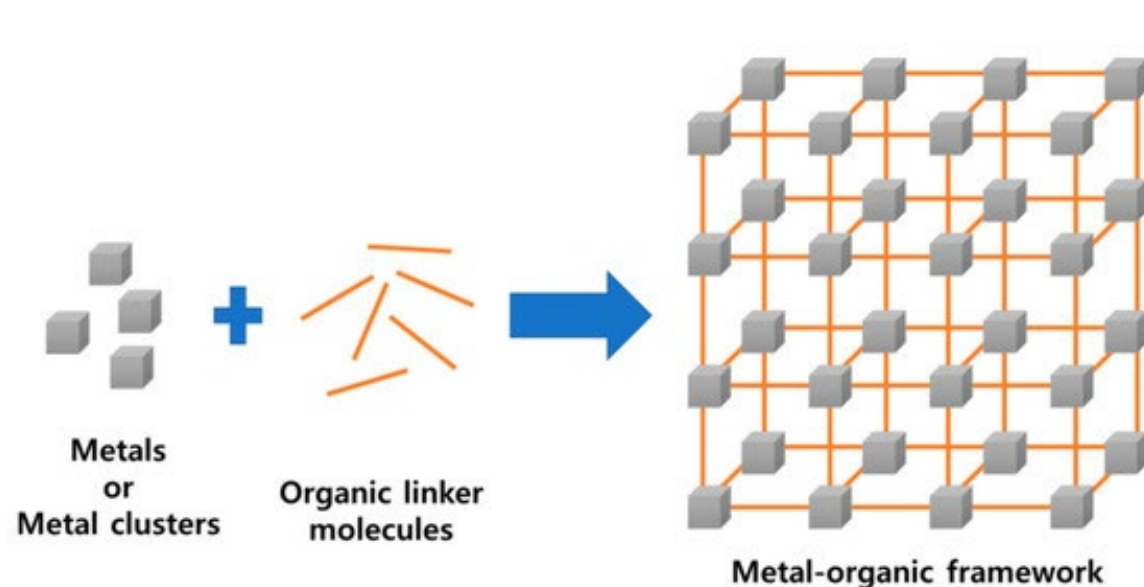
Приложения: квантовые компьютеры

49-кубитный квантовый чип

Нобелевская премия по химии за 2025 год

японцу Сусуму Китагаве, австралийцу Ричарду Робсону и американцу Омару Яги

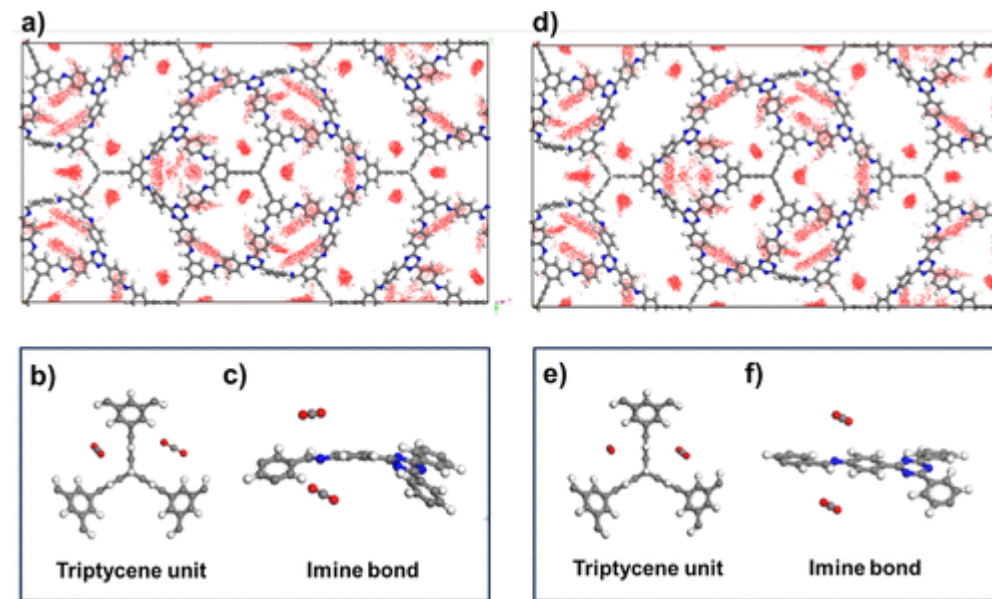
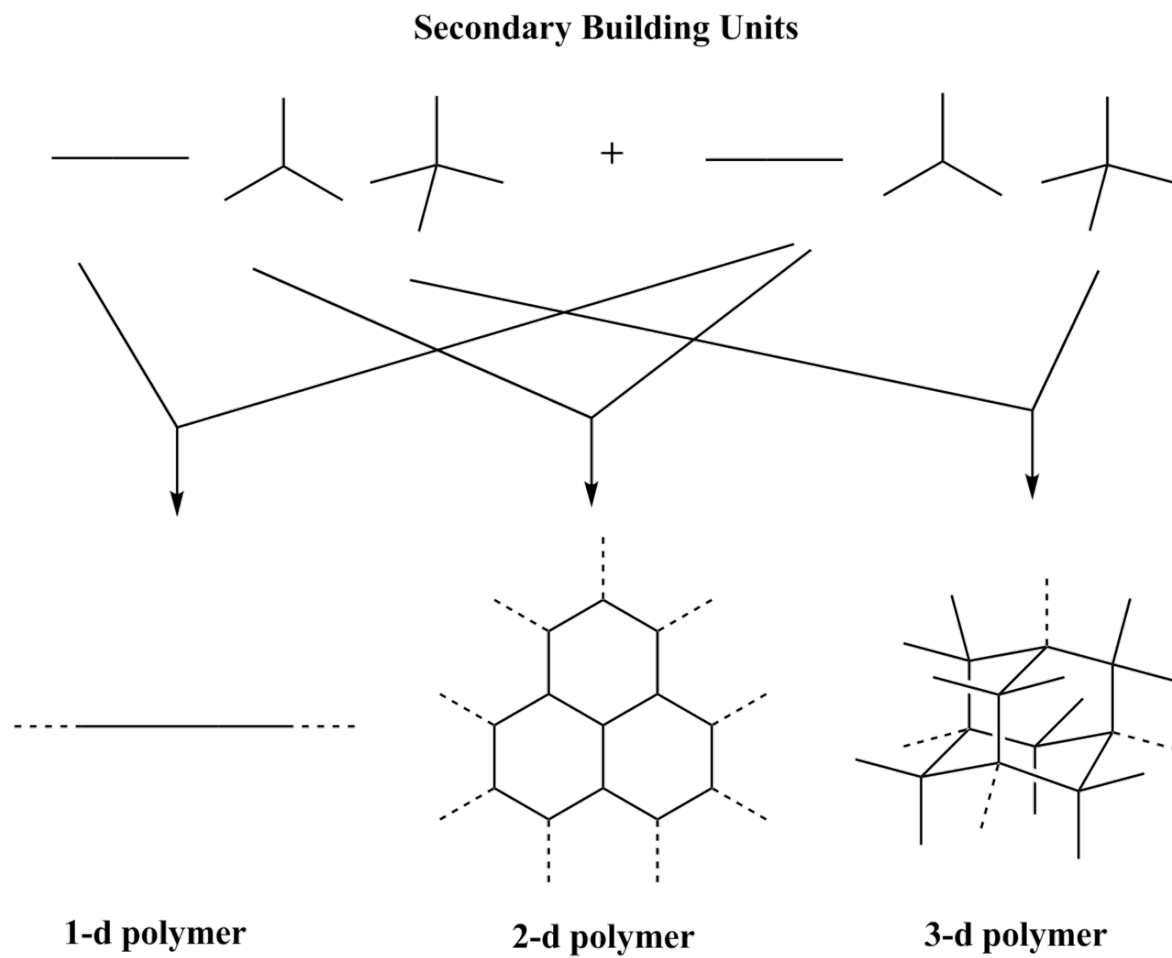
«за развитие металл-органических каркасных структур» (MOF — metal-organic frameworks)



Приложения:

- «высасывать» влагу из воздуха даже в самых засушливых пустынях
- улавливать углекислый газ
- хранить водород

COF - Covalent Organic Framework



Контрольные вопросы по предыдущим лекциям

1. Какая последовательность упорядоченных состояний в самом общем случае?
2. Возможно ли перевести полимер в полностью упорядоченное состояние?
3. Как выглядит и называется структура кристаллизованного полимера на разных масштабах?
4. Каковы характерные степени кристалличности для полимеров? От чего они зависят?
5. Какие виды жидких кристаллов бывают? Где они применяются?
6. Что такое мезогенная-группа? Какие свойства должны быть у мезогенной группы?
7. Какие виды ЖК-полимеров бывают?

Вязкоупругость. Реология.

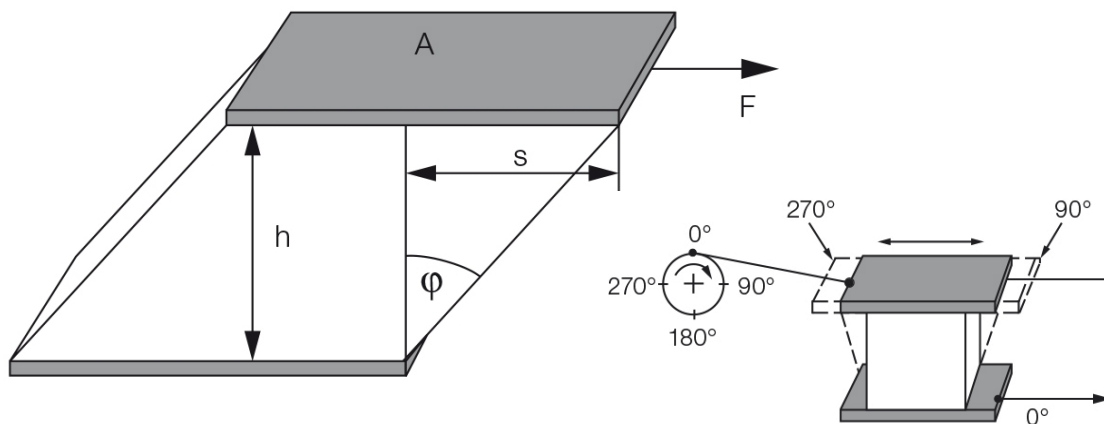
Термины из физики.

Отвечаем на вопрос **как** течет вещество.

Напряжение сдвига (shear stress): $\tau = F / A$

Деформация сдвига (shear strain): $\gamma = s / h$

Модуль сдвига (shear modulus): $G = \tau / \gamma$



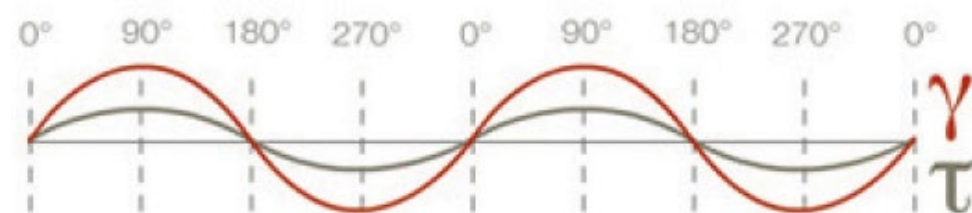
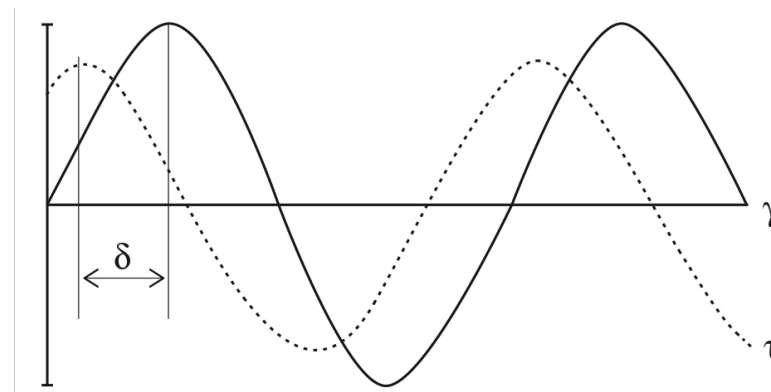
Динамический модуль: $G^* = G' + iG''$

G' модуль упругости (накоплений)

G'' модуль вязкости (потерь)

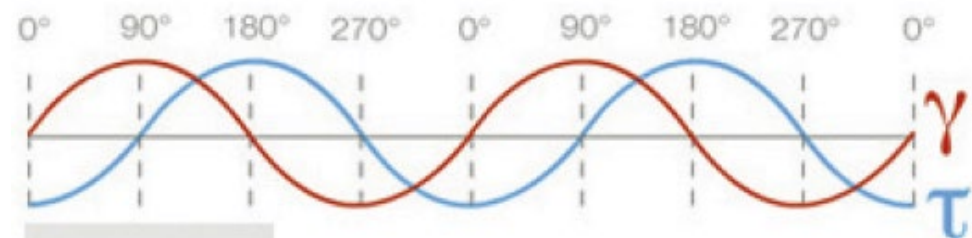
Фактор потерь: $\tan \delta = G'' / G'$

(тангенс угла механических потерь)



Упругое тело

$G'' = 0, \tan \delta = 0.$



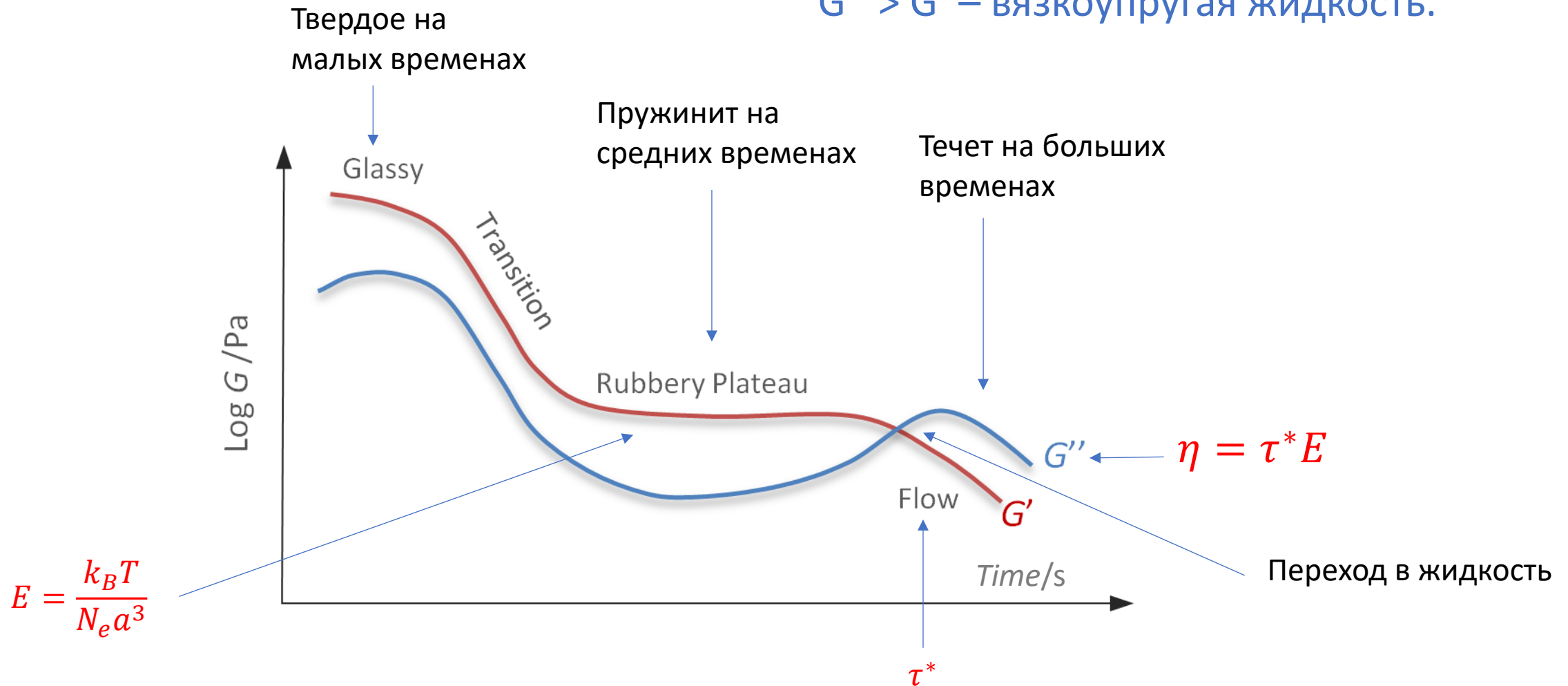
Жидкое тело

$G' = 0, \tan \delta = \infty.$

Зависимость от скорости деформации.

$G' > G''$ – вязкоупругое твердое тело.

$G'' > G'$ – вязкоупругая жидкость.



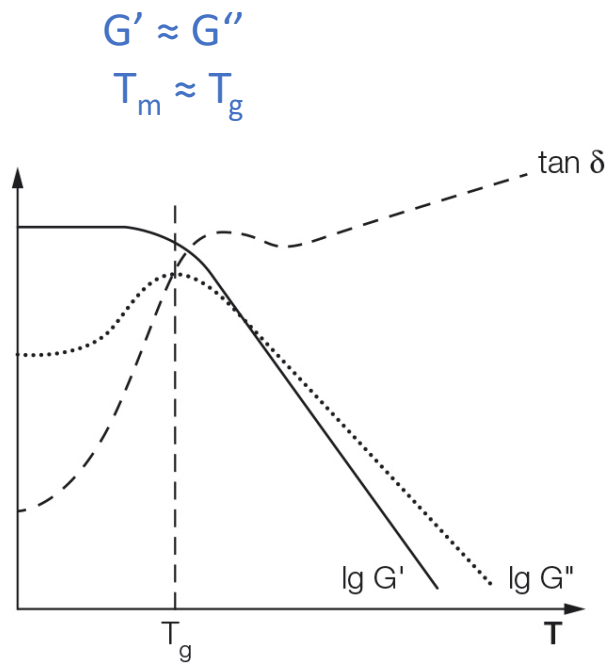
Зависимость от температуры.

$G' > G''$ – вязкоупругое твердое тело.

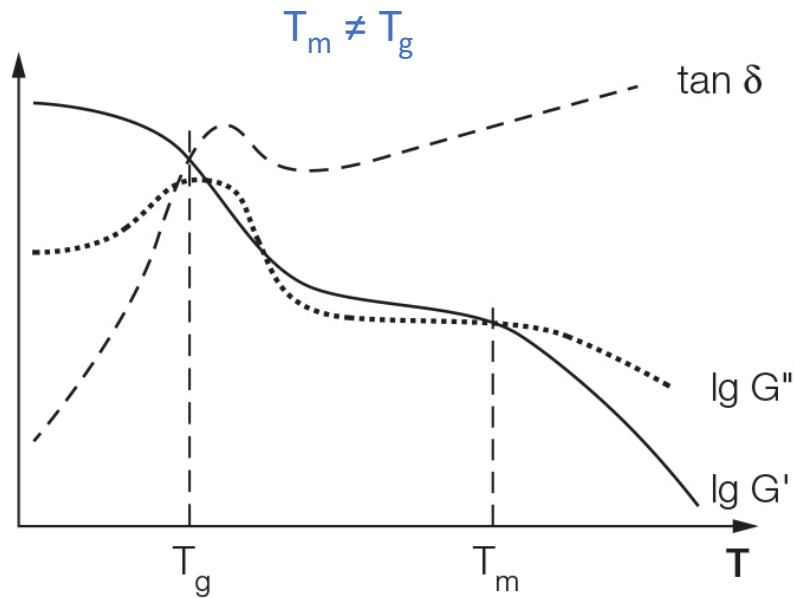
$G'' > G'$ – вязкоупругая жидкость.

T_g – температура стеклования (glass)

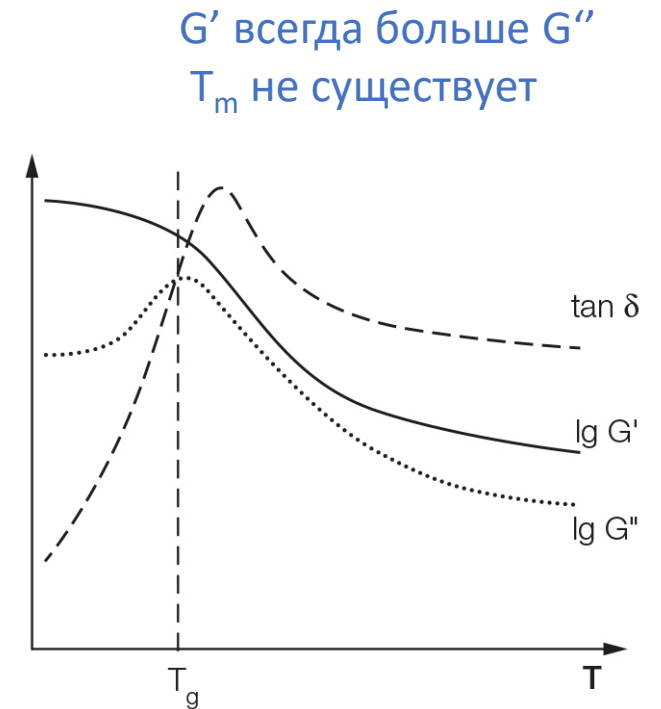
T_m – температура размягчения (melting)



Аморфный короткий полимер

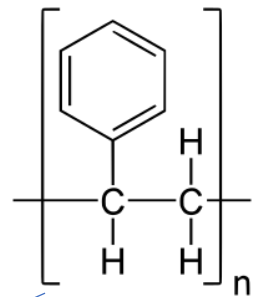
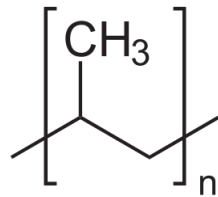
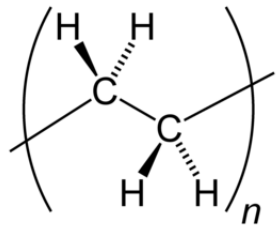
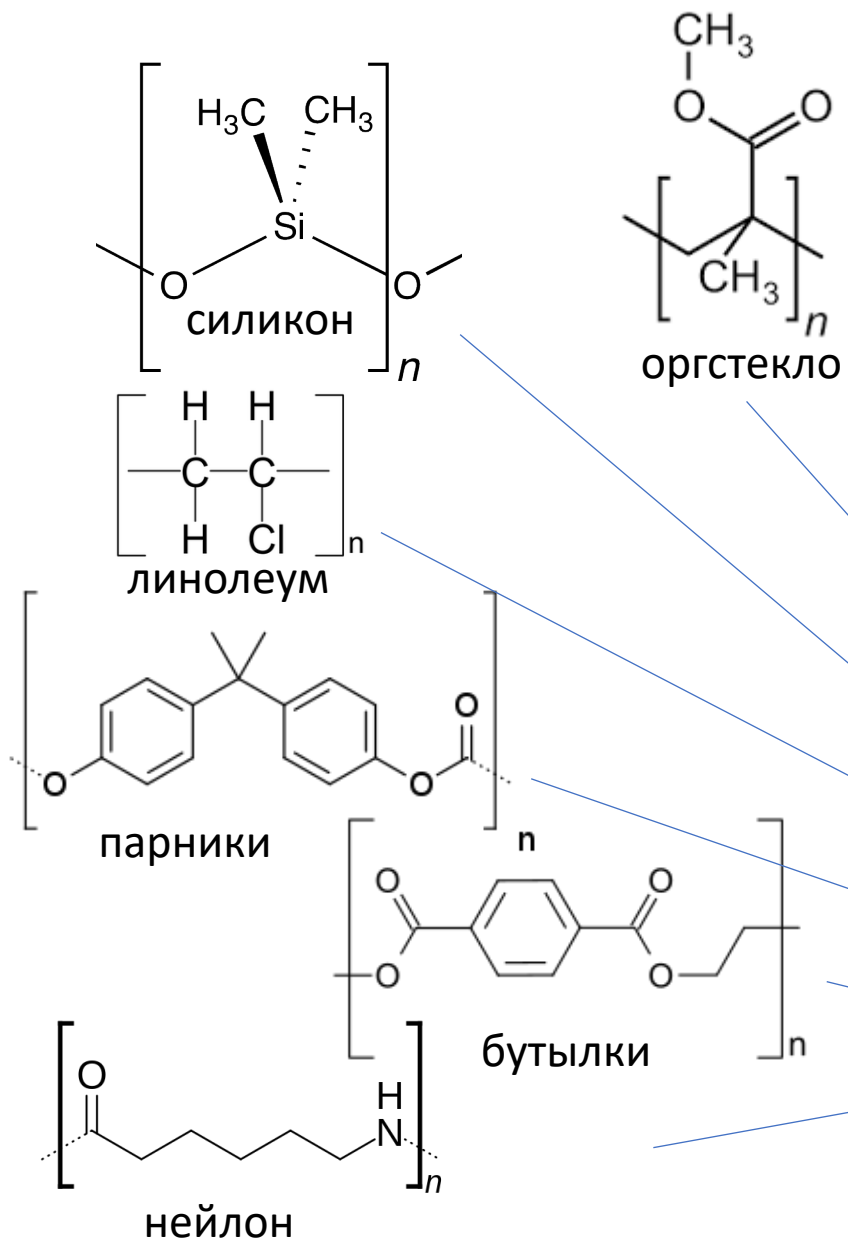


Очень длинный или частично кристаллический полимер



Сшитая система

Температуры стеклования распространенных полимеров



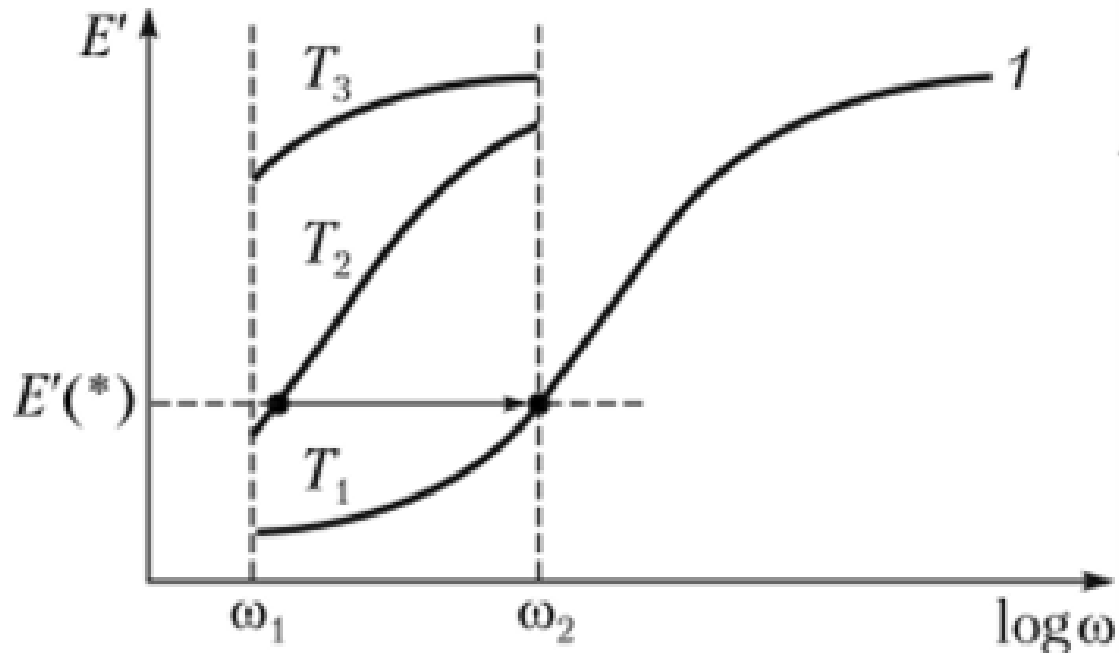
Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$
<u>Полиэтилен</u> (в зависимости от плотности)	-50..-120
<u>Полипропилен</u>	-10
<u>Полистирол</u>	100
<u>Полиметилметакрилат</u>	115
<u>Полиметилсилоксан</u>	-128
<u>Поливинилхлорид</u>	87
<u>Поликарбонат</u>	150
<u>Полиэтилентерефталат</u>	69
<u>Полиамид</u>	50

Принцип температурно-временной суперпозиции

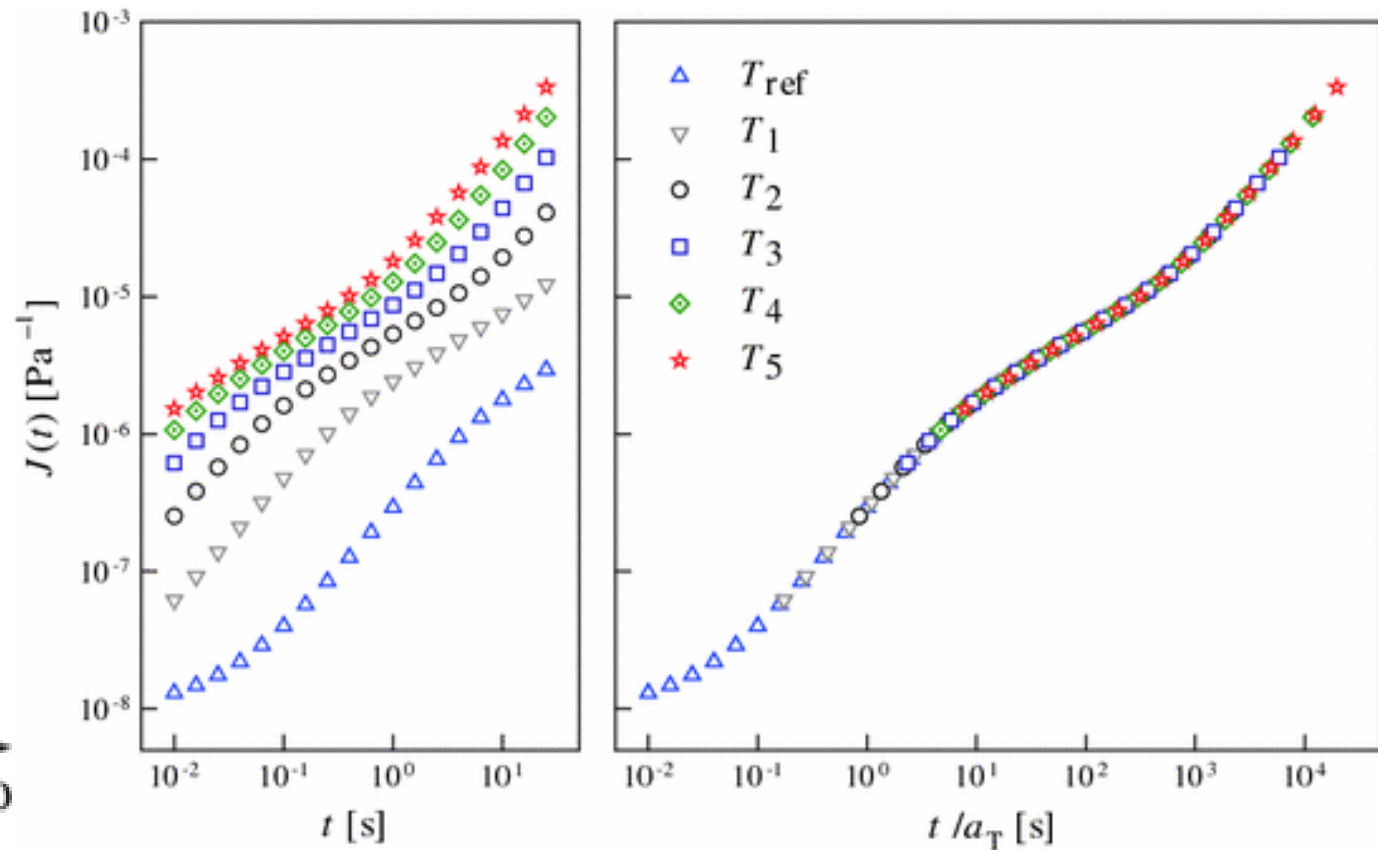
Time-temperature superposition

Условия применимости:

1. Малые линейные деформации (0.1%)
2. Гомогенные, изотропные, аморфные образцы

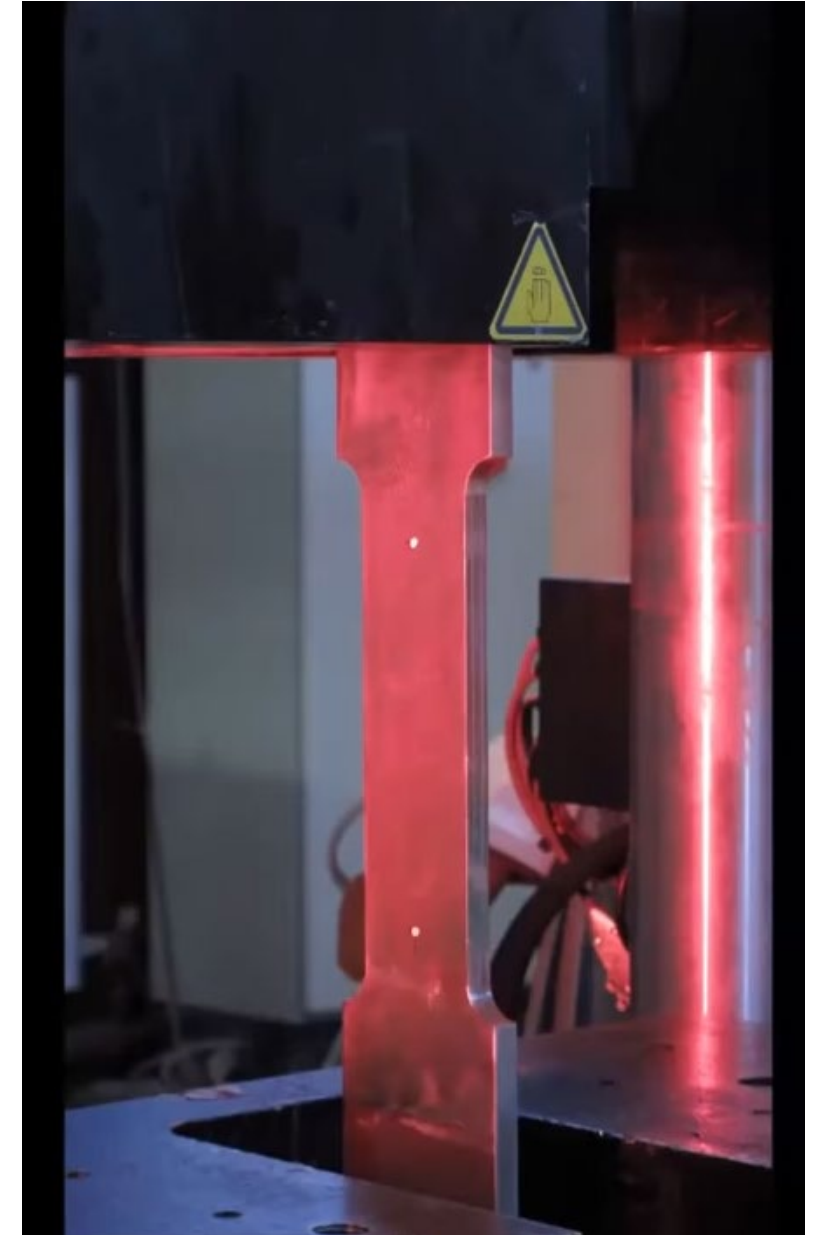
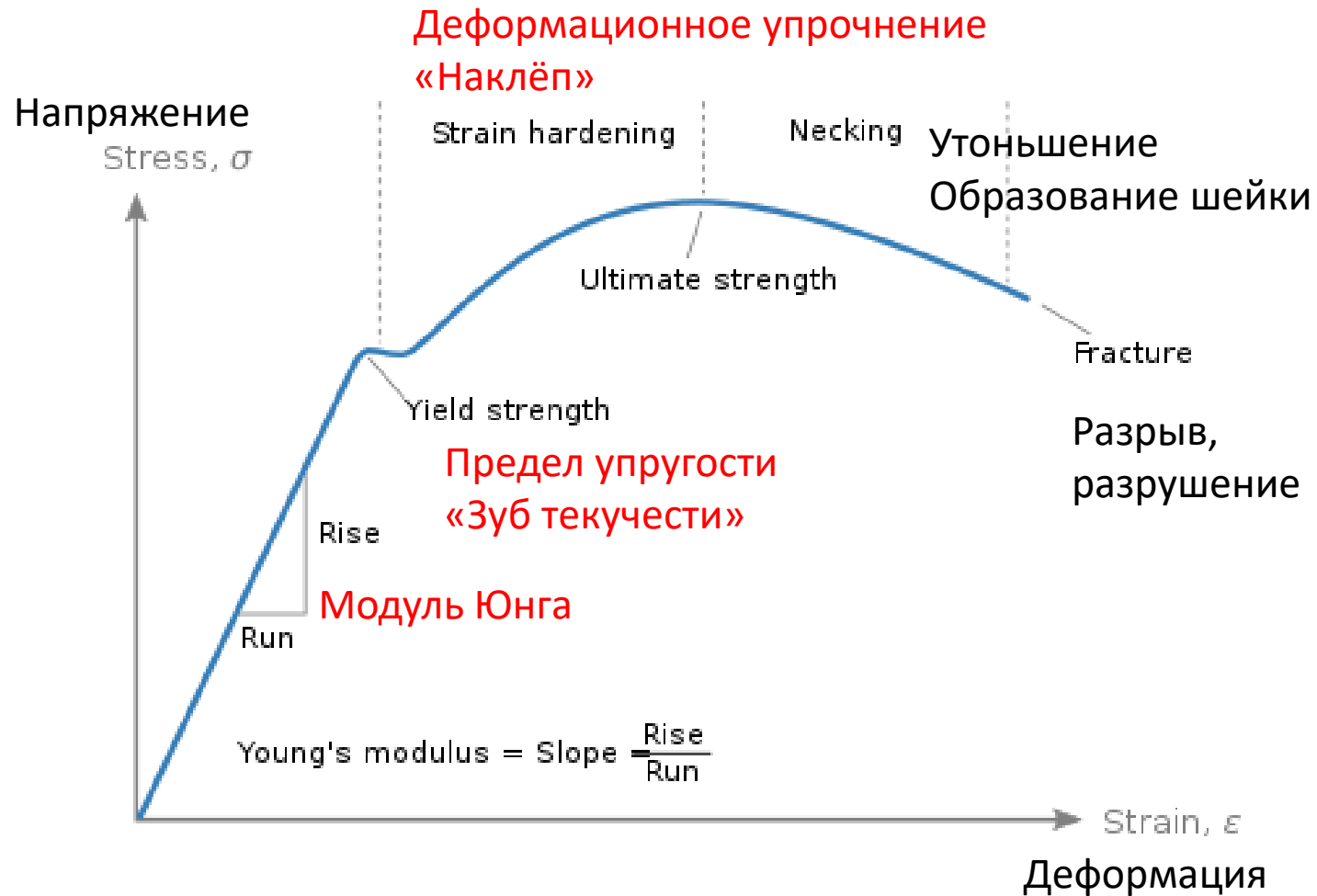


Расширение диапазона доступных времен за счет измерений при разных температурах:

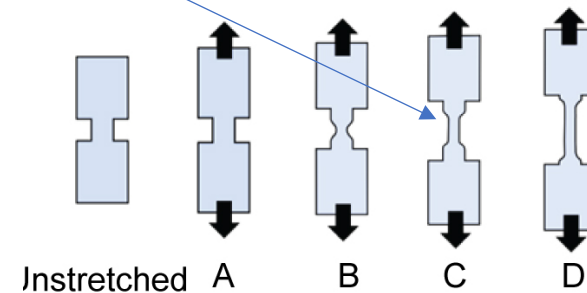
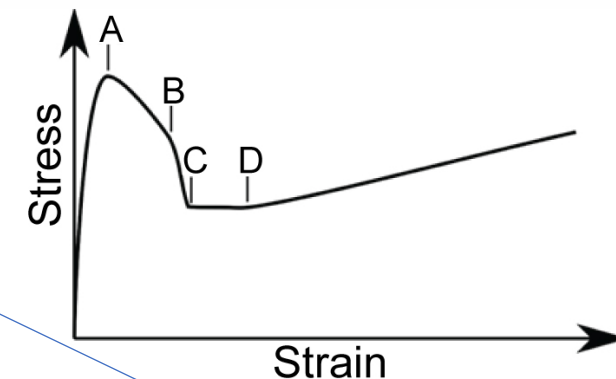
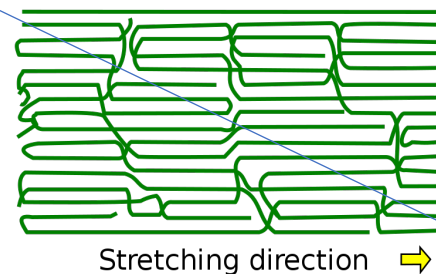
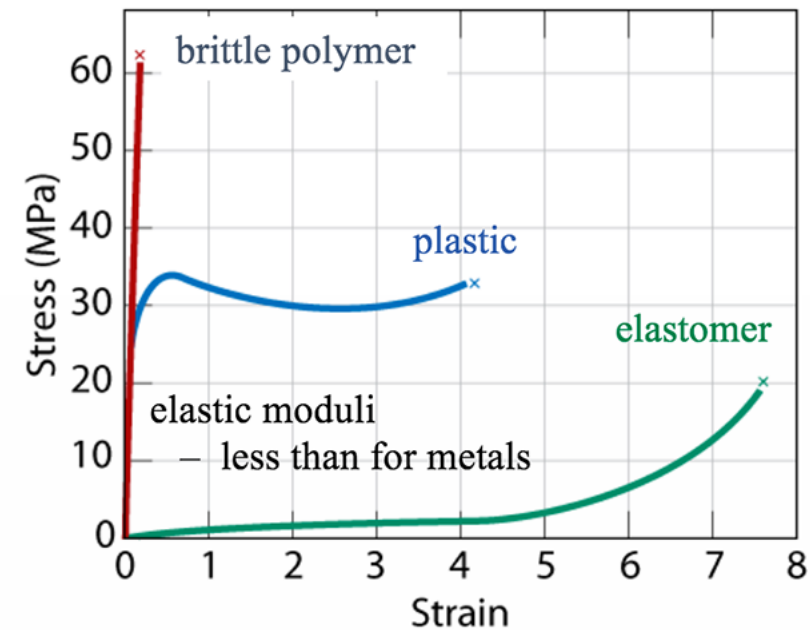
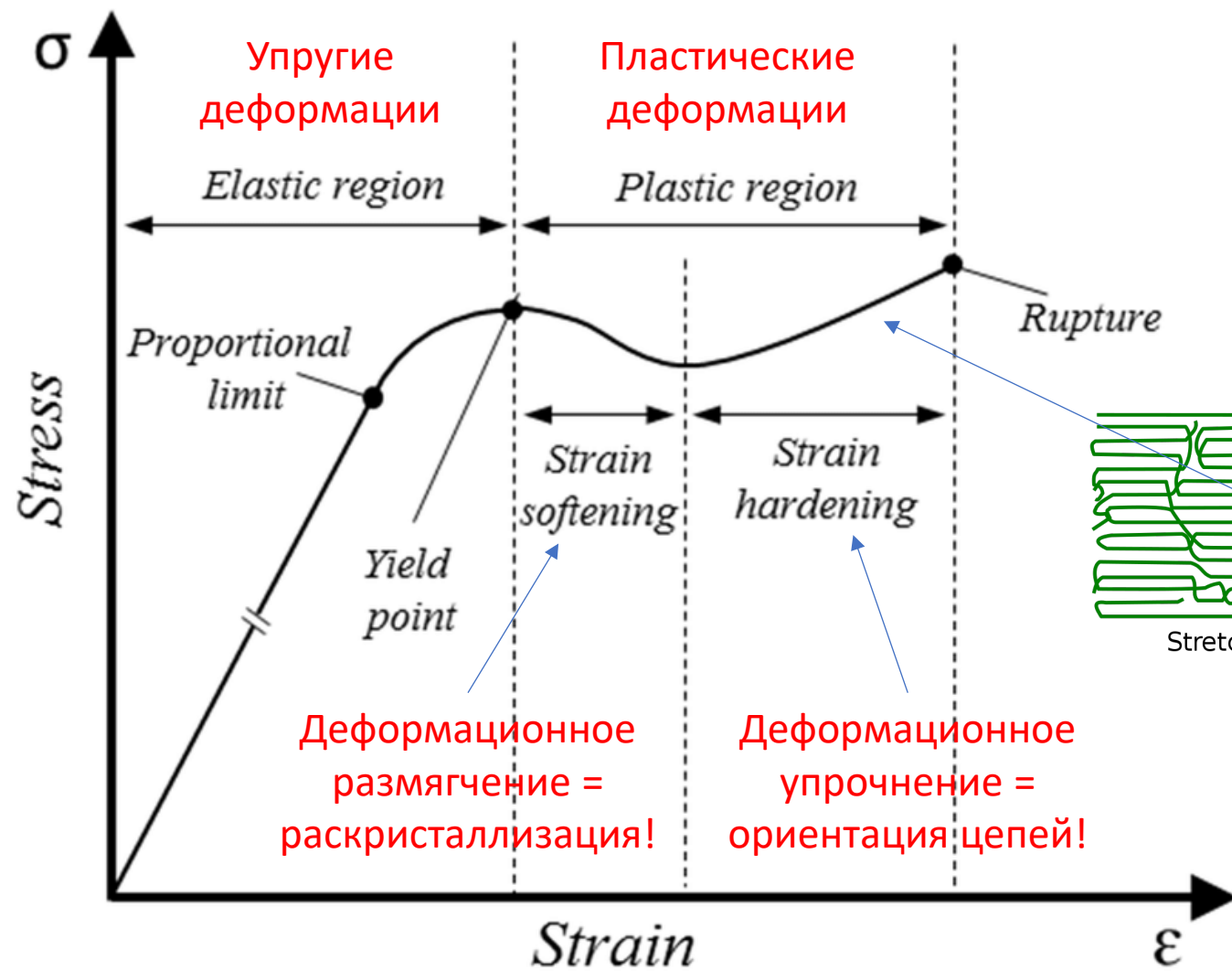


Пластические деформации

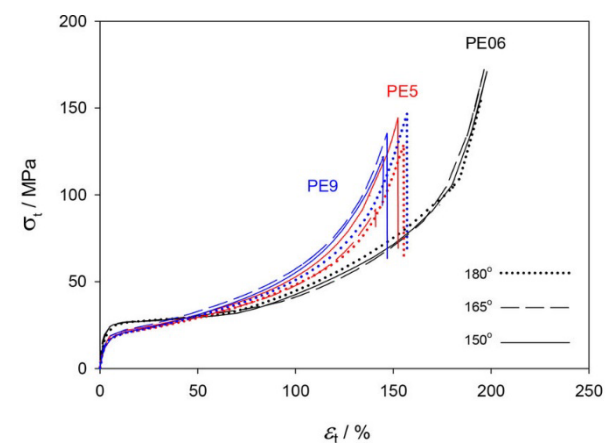
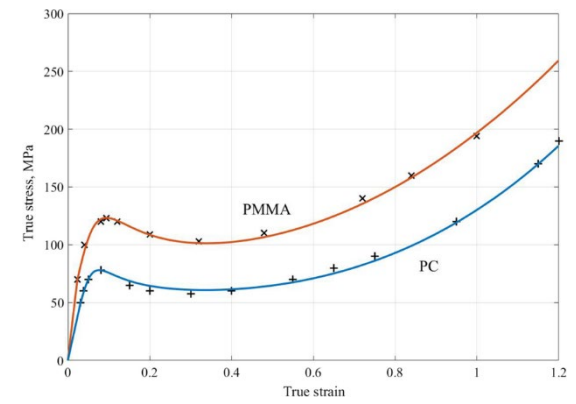
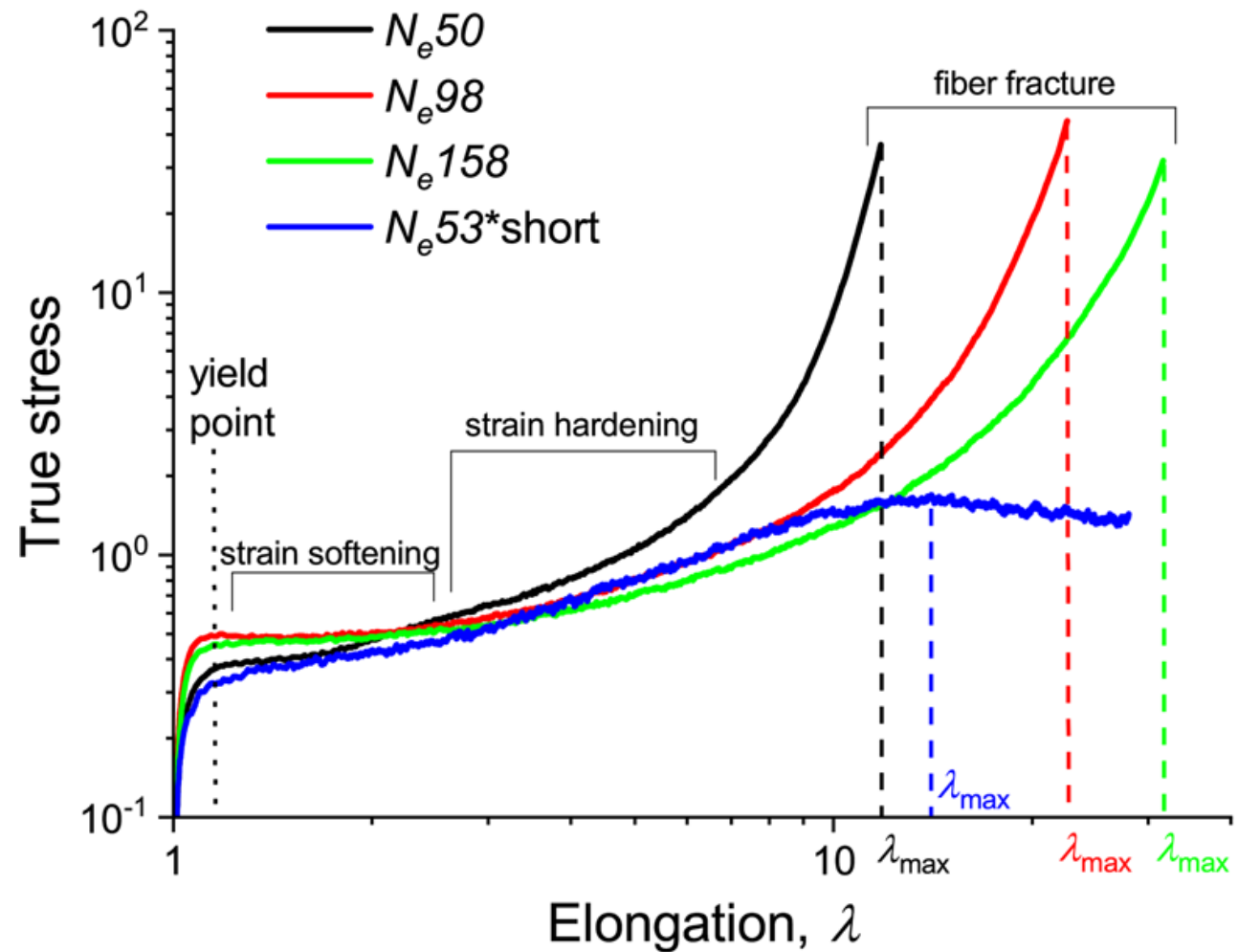
Классическая кривая деформации имеет следующие режимы:



Пластические деформации в полимерах

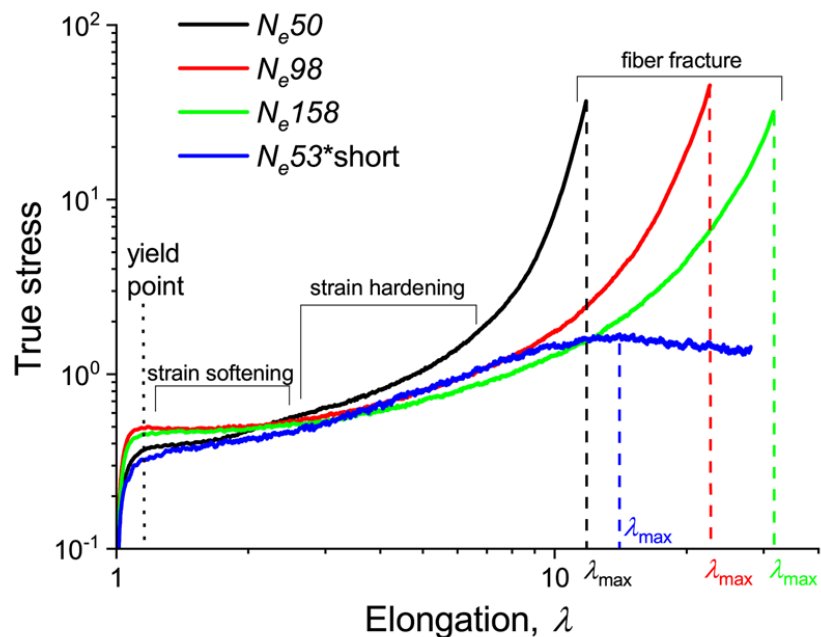


Классическая кривая напряжение-деформация



Как зацепления влияют на деформации на микроскопическом уровне?

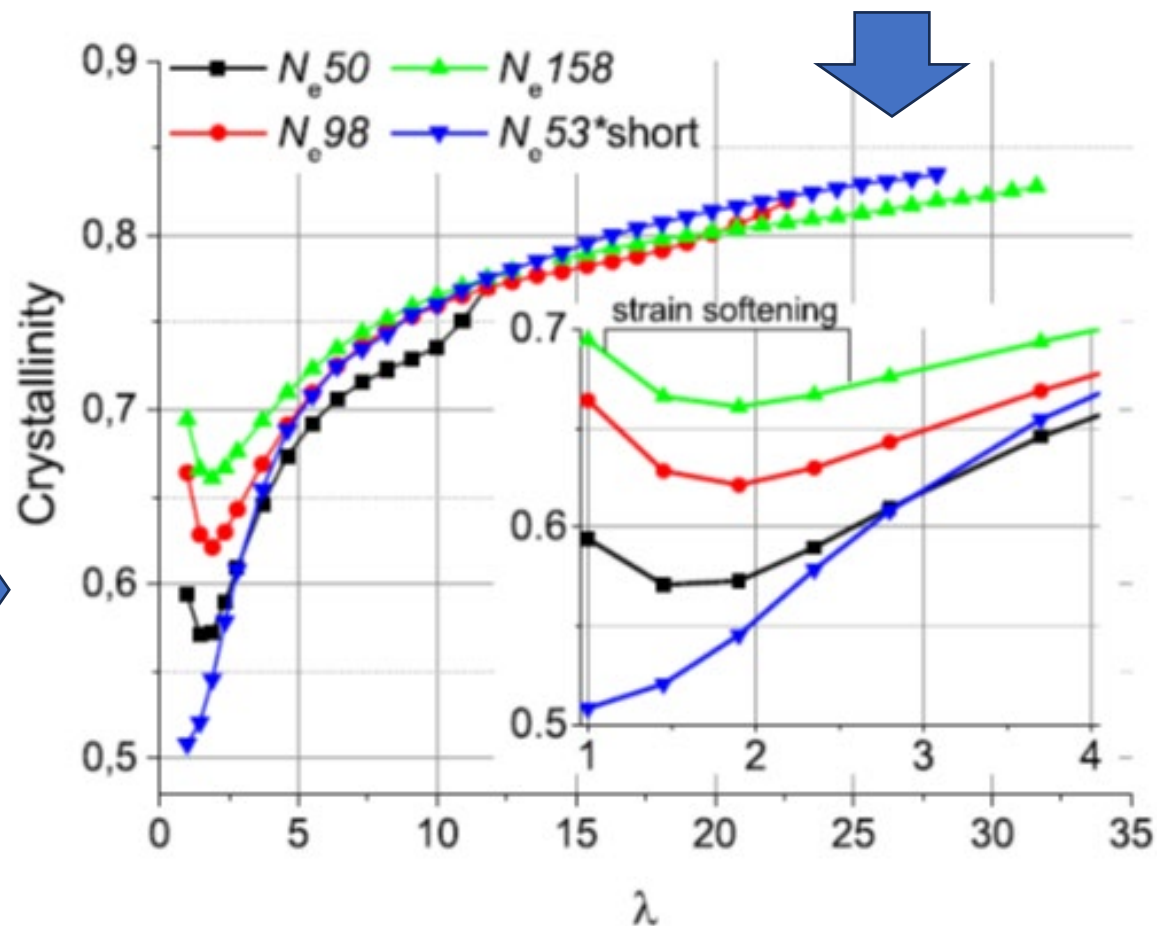
Как изменяется кристалличность по мере деформации?



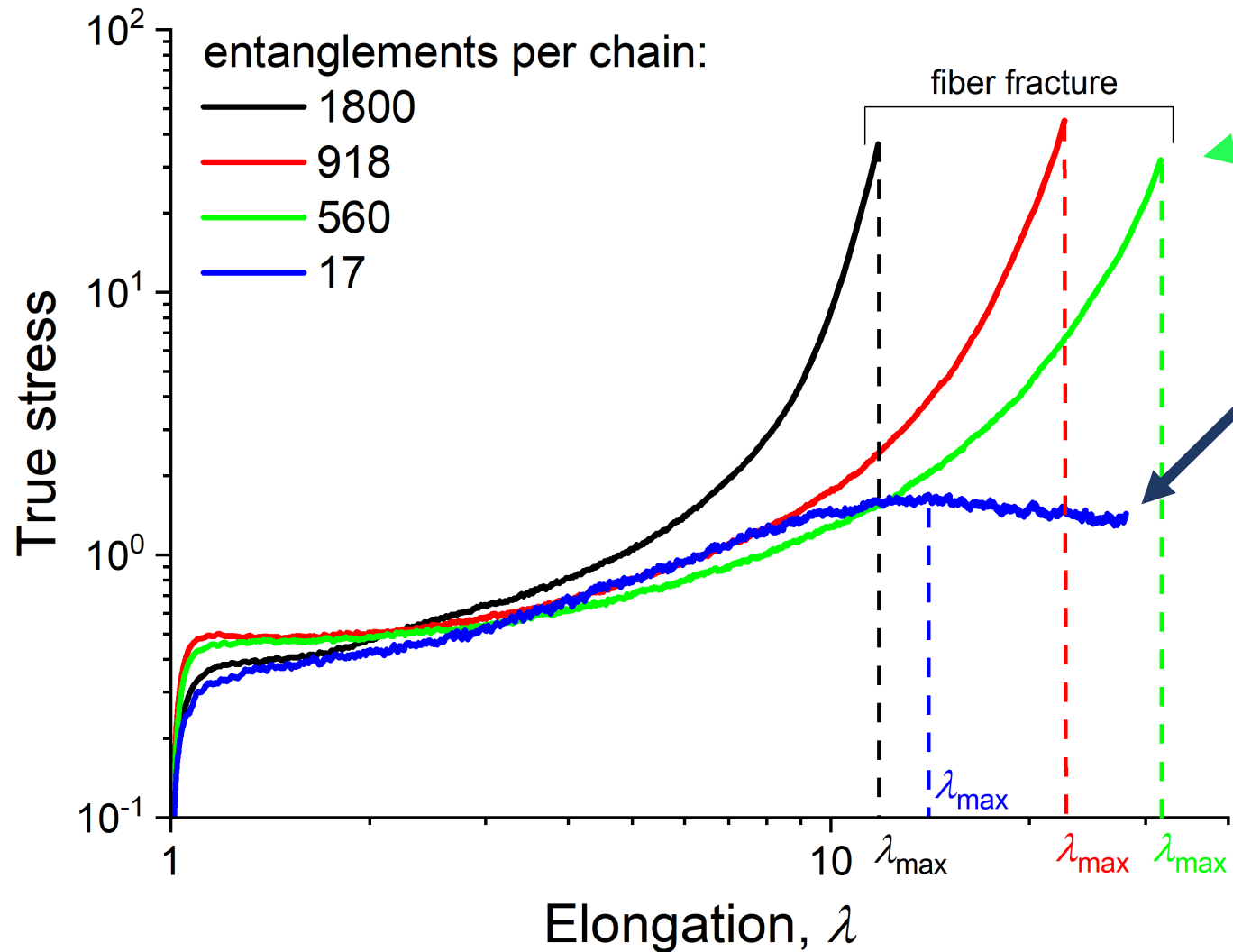
Исходная кристалличность тем выше, чем выше длина зацеплений



Вначале под действием внешней силы степень кристалличности немного падает, но потом начинает расти, независимым от зацеплений образом.

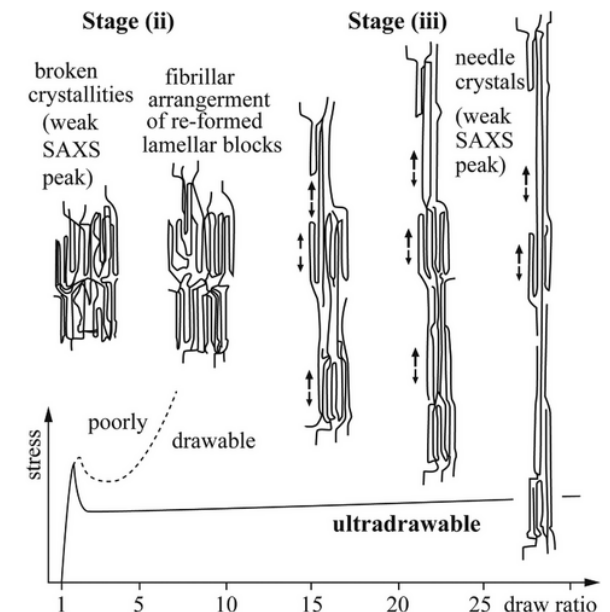


Почему же разные кривые напряжение-деформация?



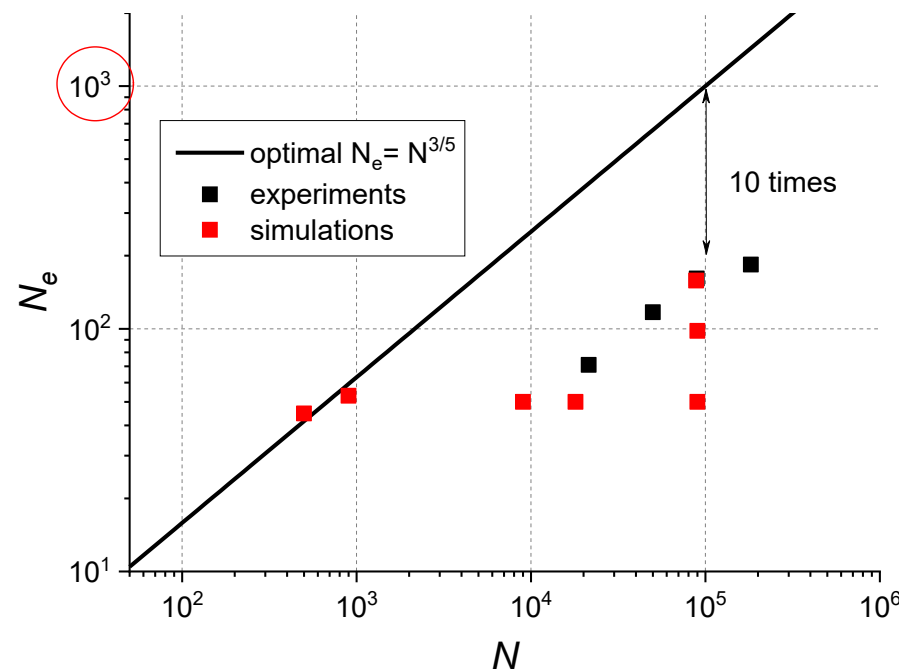
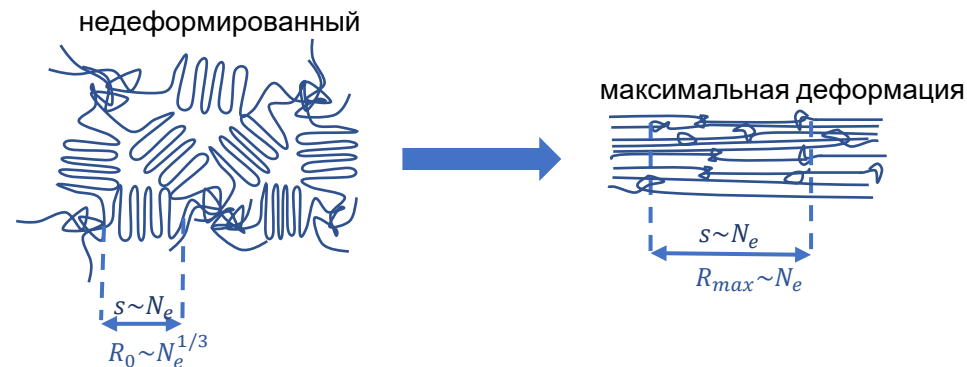
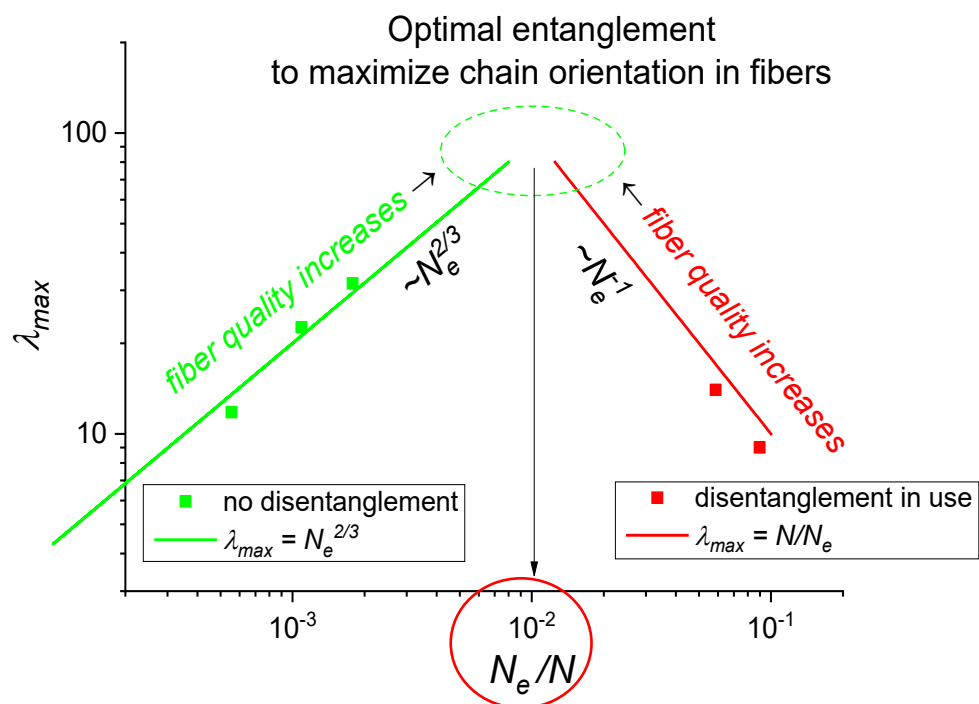
Самое ориентированное
и прочное волокно

Слишком мало зацеплений,
волокно не формируется



Оптимальное количество зацеплений

Слишком мало зацеплений – волокно не сформируется
Слишком много зацеплений – не будет высокой вытяжки



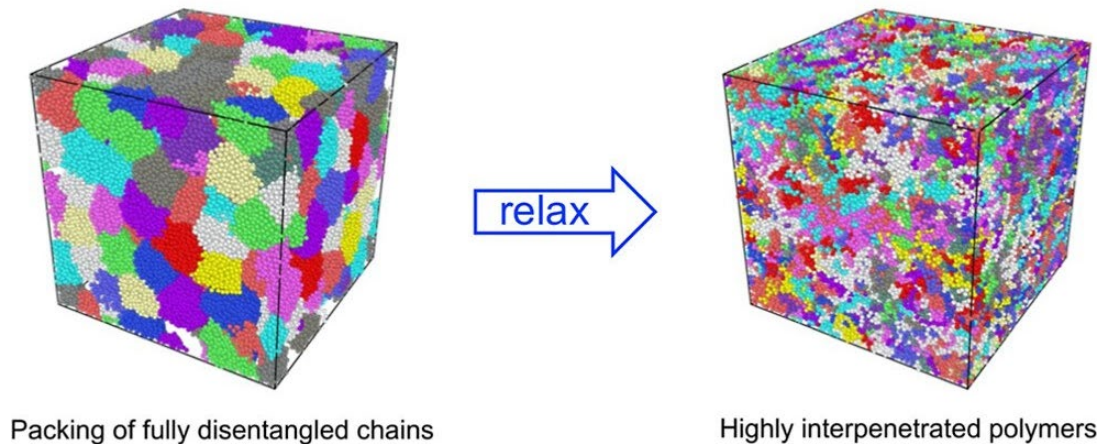
Из условия
 $N_e^{2/3} = \frac{N}{N_e}$

$$N_e^{opt} \sim N^{3/5}$$

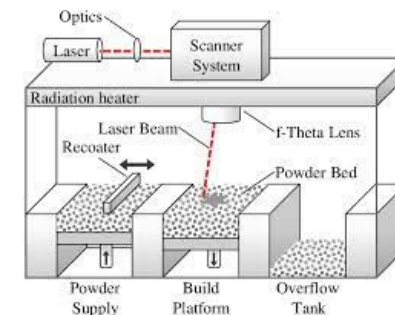
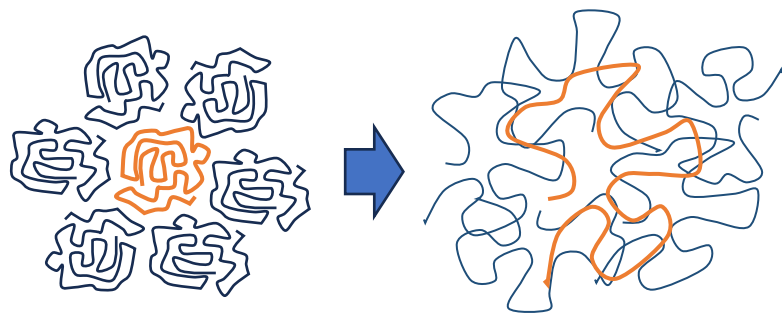
Macromolecules. 2022. Vol. 55. No. 15. p. 6493

Определяется из баланса механизмов разрыва

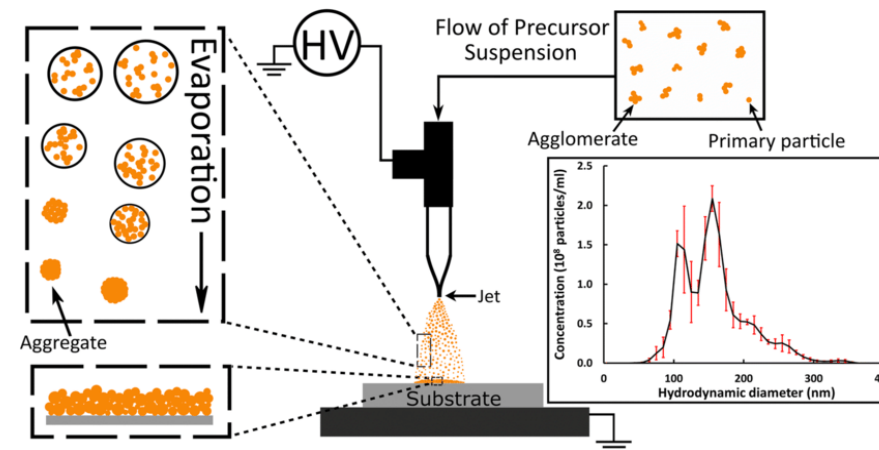
3D печать полимеров, SLS – selective laser sintering



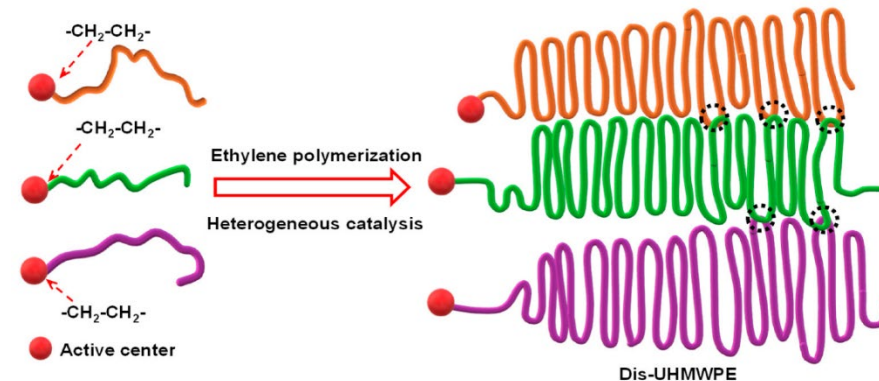
При спекании зацепления начнут формироваться за счет эффекта «энтропийного взрыва» (chain explosion, de Gennes 1985)



Как получить незацепленные частички полимера?



Незацепленные «одноцепочечные наночастишки» (SCNP)

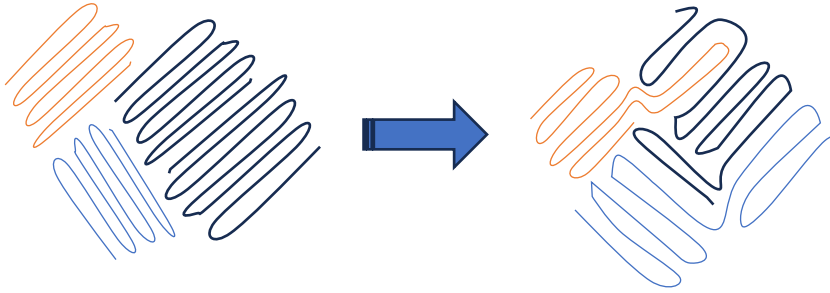


Малозацепленный «первичный порошок» (nascent powder)

А если полимер кристаллизуется?

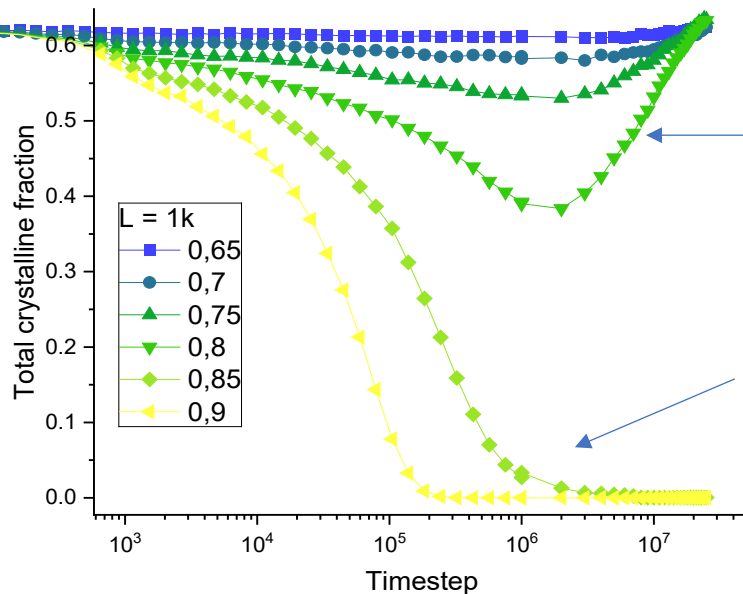
В диапазоне $T_k < T < T_{пл}$ наблюдается «подплавление», быстрое распрямление складок (высвобождение конформационной энтропии) и последующая быстрая перекристаллизация.

Скомканные
«негауссовы»
конформации



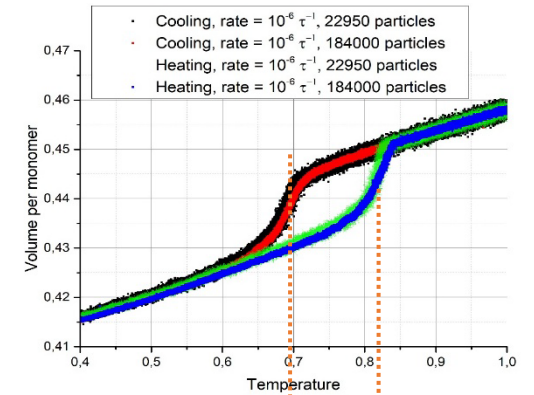
Расправленные
«более гауссовы»
конформации

Изотермическая релаксация



Перекристаллизация

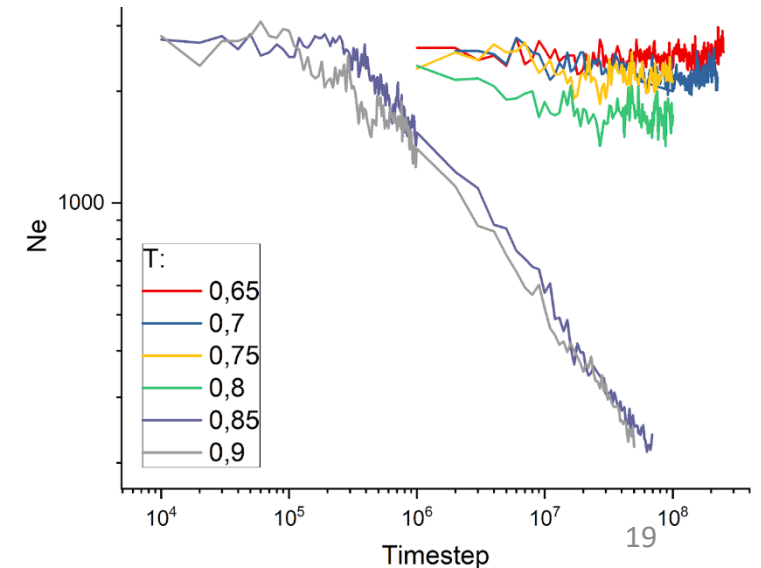
Полная аморфизация



Температура
кристаллизации $T_k \approx 0.7$

Температура плавления $T_{пл} \approx 0.82$

При $T < T_{пл}$ рептации заморожены,
новые зацепления не формируются



Контрольные вопросы по лекции:

1. Что такое динамический модуль? G' , G'' , $\tan \delta$?
2. Когда вязкоупругое тело считается вязким, а когда упругим?
3. Как выглядит типичный график G'/G'' от температуры? А от скорости деформации?
4. Что такое температурно-временная суперпозиция?
5. Что такое "Yield Point"? Как это определить в эксперименте?
6. Как выглядит график напряжение-деформация для разных полимеров?
7. Что такое «strain softening» и «strain hardening» в полимерных системах?
8. Что происходит с полимерными цепями при получении волокон?